

**НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ імені ІГОРЯ
СІКОРСЬКОГО»**

**Фізико-математичний факультет
Кафедра загальної фізики та фізики твердого тіла**

«На правах рукопису»

УДК 539.217.1

«До захисту допущено»

Завідувач кафедри

Віталій КОТОВСЬКИЙ

(підпис)

(ініціали, прізвище)

“ ” 20__р.

**Магістерська дисертація
на здобуття ступеня магістра
за освітньо-науковою програмою
«Комп’ютерне моделювання фізичних процесів»
зі спеціальності 104 – «Фізика та астрономія»**

на тему: **«Електрофізичні, структурні і фізико-хімічні властивості
нанопоруватих графітових плівок»**

Виконала: студентка VI курсу, групи ОФ-81мн

(шифр групи)

Бочкур Ніна Віталіївна

(прізвище, ім’я, по батькові)

(підпис)

Науковий керівник проф., д.ф.-м.н., Назаров Олексій Миколайович

(посада, науковий ступінь, вчене звання, прізвище, ім’я, по батькові)

(підпис)

Рецензент проф., д.ф.-м.н., Решетняк Сергій Олександрович

(посада, науковий ступінь, вчене звання, прізвище, ім’я, по батькові)

(підпис)

Засвідчую, що у цій магістерській
дисертації немає запозичень з
праць інших авторів без
відповідних посилань.

Студент _____

(підпис)

Київ – 2020 року

АНОТАЦІЯ
ДО ЗВІТУ З МАГІСТЕРСЬКОЇ ДИСЕРТАЦІЇ
СТУДЕНТКИ ФМФ, 2 КУРСУ МАГІСТЕРСЬКОГО РІВНЯ ГР. ОФ-81мн
Ніни БОЧКУР

На тему: «Електрофізичні, структурні і фізико-хімічні властивості нанопоруватих графітизованих плівок»

Науковий керівник: доктор фізико-математичних наук, професор Назаров Олексій Миколайович.

Актуальність: актуальність дослідження тонких пористих графітизованих плівок визначається їх широким використанням в різних областях сучасної науки та техніки, зокрема, як фільтри для газів і рідин, розділювачі сумішей, каталізатори для різних хімічних реакцій тощо. Особливу увагу слід приділити використанню нанопоруватих графітизованих плівок для виготовлення резистивних та імпедансних сенсорів газів.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами кафедри: тема роботи відповідає пріоритетному науковому напрямку кафедри загальної фізики та фізики твердого тіла – «Фундаментальні наукові дослідження з найбільш важливих проблем розвитку науково-технічного, соціально-економічного, людського потенціалу для забезпечення конкурентоспроможності України у світі та сталого розвитку суспільства і держави». Робота виконана в межах держбюджетних тем та тематичних планів науково-дослідних робіт Міністерства освіти і науки України.

Об'єкт дослідження: електрофізичні, структурні і фізико-хімічні властивості нанопоруватих графітових плівок осаджених в атмосфері ацетилену.

Предмет дослідження: нанопоруваті графітизовані тонкі плівки вуглецю на діелектричній підкладці отримані методом магнетронного осадження в атмосфері ацетилену.

Мета роботи: визначення впливу домішок ацетилену і високотемпературного відпалу на електрофізичні, структурні та фізико-хімічні властивості тонких графітизованих плівок, отриманих за допомогою нового методу магнетронного

хімічного осадження з газової фази прискореного плазмовим розрядом в атмосфері ацетилену.

Методи дослідження: чотирьохзондовий метод, спектроскопія комбінаційного розсіювання, скануюча електронна мікроскопія, інфрачервона спектроскопія, імпедансна спектроскопія, метод рентгенівської рефракції.

Відомості про обсяг звіту, кількість ілюстрацій, таблиць, додатків і літературних найменувань за переліком використаних: звіт складається з переліку умовних позначень, символів і скорочень, вступу, основної частини (три розділи), висновків, переліку джерел посилання (53 найменування); містить 28 рисунків та 4 таблиці. Повний обсяг звіту – 93 сторінки.

Мета індивідуального завдання, використані методи та отримані результати: метою індивідуального завдання є дослідження електрофізичних, структурних, хімічних властивостей, а також особливостей структурної будови нанопоруватих плівок. Одними із головних методів, які було розглянуто для дослідження плівок це чотирьохзондовий метод, за допомогою якого вивчалися електрофізичні властивості плівок; а також, скануюча електронна мікроскопія та рентгенівська рефлектометрія для дослідження структури; для фізико-хімічного дослідження використовувалася інфрачервона спектроскопія.

Висновок: показано, що відпал плівок в інертній атмосфері при температурі 650 °C, призводить до росту співвідношення sp^2/sp^3 гібридизованих вуглецевих зв'язків, внаслідок сильної графітизації, та зниження питомого опору порівняно з опором не графітизованих плівок. Отже, нанопоруваті графітизовані плівки можна використовувати як базовий матеріал для виготовлення резистивних і імпедансних сенсорів газів.

Перелік ключових слів (не більше 20): електричний опір, вуглецеві плівки, електрична провідність, вольт-амперна характеристика, рентгенівська фотоелектронна спектроскопія, метод рентгенівської рефлектометрії, інфрачервона спектроскопія, комбінаційне розсіювання світла, скануюча електронна мікроскопія.

Підпис керівника_____

SUMMARY
TO THE REPORT TO MASTER'S DISSERTATION
STUDENT OF FMF, 2 COURSE OF THE MASTER LEVEL, GR. OF-81mn
Bochkur Nina

On the topic: «Electrical, structural and physicochemical properties of nanoporous graphitized films»

Scientific supervisor: doctor of Physical and Mathematical Sciences, professor Alexey Nazarov.

Topicality: the relevance of the study of thin porous graphitized films is determined by their widespread use in various fields of modern science and technology, in particular, as filters for gases and liquids, separators of mixtures, catalysts for various chemical reactions, etc. Particular attention should be paid to the use of nanoporous graphitized films for the manufacture of resistive and impedance gas sensors.

Relationship of work with scientific programs, plans, themes cathedra: the theme of the work corresponds to the priority scientific direction of the Department of General Physics and Solid State Physics - "Fundamental scientific researches on the most important problems of development of scientific and technical, socio-economic, human potential for ensuring the competitiveness of Ukraine in the world and sustainable development of society and the state." The work was carried out within the limits of the state budget topics and thematic plans of research works of the Ministry of Education and Science of Ukraine.

Object of research: electrical, structural and physicochemical properties of nanoporous graphite films deposited in an acetylene atmosphere.

Subject of research: nanoporous graphitized thin carbon films on a dielectric substrate obtained by new technique of plasma enhanced magnetron chemical vapour deposition in an acetylene atmosphere.

Purpose of work: to determine the effect of acetylene impurities and hightemperature annealing on electrical, structural and physicochemical properties of thin graphitized films obtained by a new method of plasma enhanced magnetron chemical vapour deposition in an acetylene atmosphere.

Research methods: four-probes method, scanning electron microscopy, infrared spectroscopy, impedance spectroscopy, X-ray reflectometry method.

Information about the volume of the report, the number of illustrations, tables, applications and literary names in the list of used ones: the report consists of a list of symbols, symbols, abbreviations and terms, introduction, main part (three sections), conclusions, list of references (53 titles); contains 28 figures and 4 tables. The full volume of the report is 93 pages.

The purpose of the individual task, the methods used and the results obtained:
Conclusion: it is shown that annealing of the films in an inert atmosphere at a temperature of 650 °C leads to an increase in the ratio of hybridized carbon bonds due to strong graphitization, and a decrease in resistivity compared to the resistance of non-graphitized films. Therefore, nanoporous graphitized films can be used as a base material for the manufacture of resistive and impedance gas sensors.

Keyword list (no more than 20): electrical resistance, carbon films, electrical conductivity, volt-ampere characteristics, X-ray photoelectron spectroscopy, X-ray reflectometry method, IR spectroscopy, Raman scattering, scanning electron microscopy.

Signature of the head_____

**Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»**

**Фізико-математичний факультет
Кафедра загальної фізики та фізики твердого тіла**

Рівень вищої освіти – другий (магістерський)

Спеціальність – 104 «Фізика та астрономія»

Освітньо-наукова програма «Комп'ютерне моделювання фізичних процесів»

ЗАТВЕРДЖУЮ
Завідувач кафедри
Віталій КОТОВСЬКИЙ

(підпис) (ім'я, прізвище)
«___» _____ 20__ р.

**ЗАВДАННЯ
на магістерську дисертацію**

студенту _____ Бочкур Ніні Віталіївній
(прізвище, ім'я, по батькові)

Тема дисертації «Електрофізичні, структурні і фізико-хімічні властивості нанопоруватих графітових плівок»,

науковий керівник дисертації Назаров Олексій Миколайович проф., д.ф.-м.н., затверджені наказом по університету №891-с від 17.03.2020 _____

1. Термін подання студентом дисертації _____

2. Об'єкт дослідження: Електрофізичні, структурні і фізико-хімічні властивості нанопоруватих графітових плівок.

3. Предмет дослідження: вплив високотемпературного відпалу графітизованих плівок на їх структурні, хімічні та електрофізичні властивості.

4. Перелік завдань, які потрібно розробити:

- дослідити структурні властивості вуглецевих плівок методом рентгенівської рефрактометрії та методом скануючої електронної спектроскопії;
- дослідити електрофізичні властивості плівок чотирьохзондовим методом;
- дослідити фізико-хімічні властивості методом інфрачервоної спектроскопії;
- дослідити механізм електропровідності для графітизованих тонких плівок.

6. Перелік графічного (ілюстративного) матеріалу:

Рисунок 2.1 — Визначення кута падіння в експеримента рентгенівської рефрактометрії[26].

Рисунок 2.2 — Визначення кута падіння та відображення в експерименті[26].

Рисунок 2.3 — Принцип роботи скануючого електронного мікроскопа[27].

Рисунок 2.4 — Приклад ІЧ спектрів для вуглецевої плівки.

Рисунок 2.5 — Принцип методу РФС – (а). Спектр основного рівня C 1s графіту[33].

Рисунок 2.6 — Електрична схема вимірювання питомого і поверхневого опору 4-зондовим методом, ІН - джерело постійної напруги, U – вольтметр[37].

Рисунок 2.7 — Схема чотирьохзондового методу для вимірювання питомого (поверхневого) опору матеріалів – (а). Конфігурація металевих (омічних) контактів на поверхні плівки для методу лінії передачі – (б). Методика визначення питомого опору тонких плівок, а також опору контактів із використанням методу лінії передачі – (в)[37].

Рисунок 2.8 — Годограф імпедансу паралельного RC-контур[44].

Рисунок 3.1— Експериментальна установка.

Рисунок 3.2 — Установка Катод 1М.

Рисунок 3.3 — Результати скануючої електронної мікроскопії для зразків №343, №351, №354 і №355.

Рисунок 3.4 — Принцип методу рентгенівської рефлектометрії та приклад результуючої інтерференційної картини[27].

Рисунок 3.5 — Інтерференційна картина отримана методом РР для зразка №343 до - а), та після - б) відпалу ($650\text{ }^{\circ}\text{C}$, 5 хв).

Рисунок 3.6 — Інтерференційна картина отримана методом РР для зразка №351 до - а), та після - б) відпалу ($650\text{ }^{\circ}\text{C}$, 5 хв).

Рисунок 3.7 — Інтерференційна картина отримана методом РР для зразка №354 до - а), та після - б) відпалу ($650\text{ }^{\circ}\text{C}$, 5 хв).

Рисунок 3.8 — Інтерференційна картина отримана методом РР для зразка №355 до - а), та після - б) відпалу ($650\text{ }^{\circ}\text{C}$, 5 хв).

Рисунок 3.9 а) - d) — ІЧ спектри для зразків №343, №351, №354, №355 до та після відпалу, відповідно.

Рисунок 3.10 — Питомий опір досліджуваних зразків в залежності від потоку вцетилену у робочий суміші.

Рисунок 3.11 — ВАХ зразка №343 в діапазоні температур від 180К до 300К.

Рисунок 3.12 — ВАХ 6 зразків виміряних в діапазоні температур від 180К до 300К.

Рисунок 3.13 — Залежність провідності від температури.

Рисунок 3.14 — Частотна залежність стрибкової провідності для різних профілів потенціальної енергії: (а) періодична енергія постійної активації, (б) окрема двоярусна свердловина та (с) потенційний профіль з трьома різними енергіями активації, модифікованими та переробленими з посилання. 21. (d) добре розподілений потенціал, запропонований у цій роботі, та (е) очікуваний профіль електропровідності з потенційним профілем енергії (d). Позначення l і r в (d) представляють стрибковий напрямки l та r , а n позначають ділянки ґрат.

Рисунок 3.15 — Частотні залежності для зразків №343, №349, №351, №354 та №355 виміряних для діапазону температур починаючи з 180К до .

Рисунок 3.16 — Еквівалентна схема заміщення, що включає послідовно з'єднані резистор R_1 і контур R_2 -CPE, в якому R_2 і C_1 включені паралельно.

Рисунок 3.17 — Залежність реактивної складової опору від частоти при кімнатній температурі для зразків №343-№355.

Рисунок 3.18 — Залежність активної складової від модуля реактивної складової опору для зразків №343, №349 та №354.

Рисунок 3.19 — Залежність активної складової від модуля реактивної складової опору для зразків №350, №351 та №355.

Рисунок 3.20 — Залежність активної складової реактивної складової опору для 6 зразків №343 - №355.

7. Орієнтовний перелік публікацій: стаття на тему «Investigation of thin carbon grafitized films» до XX Міжнародної студентської науково-практичної конференції “Science and Technology of the XXI Century” 28 листопада 2019 року.

Стаття на тему «Electrical properties of highly porous conductive carbon films» IV Всеукраїнська науково-практична конференція «Перспективні напрямки сучасної електроніки, інформаційних і комп'ютерних систем» 27-29 листопада 2019 року

Консультанти розділів дисертації

Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата	
		завдання	завдання прийняв

Дата видачі завдання 03.09.2019

Календарний план

№ з/п	Назва етапів виконання магістерської дисертації	Строк виконання етапів	Примітка
-------	---	------------------------	----------

		магістерської дисертації	
1	Проходження інструктажу з техніки безпеки та охорони праці.	02.09.2019	Виконано
2	Ознайомлення з місцем роботи	03.09.2019-10.09.2019	Виконано
3	Вивчення літературних джерел, складання огляду літератури	03.10.2019-10.11.2019	Виконано
4	Пошук і добір фактичних матеріалів, їх групування	11.11.2019-29.11.2019	Виконано
5	Наукові дослідження за темою МД	01.12.2019-15.02.2019	Виконано
6	Складання заліку з науково-дослідної практики	14.03.2020	Виконано
7	Аналіз отриманих результатів	Протягом усієї дослідної роботи	Виконано
8	Підготовка розділів МД на основі отриманих даних по темі МД	10.04.2020-23.04.2020	Виконано
9	Підготовка звіту з МД та оформлення презентацій до захисту	25.04.2020-01.05.2020	Виконано
10	Надання роботи на перевірку керівнику МД	03.05.2020	Виконано
11	Отримання відгуку від керівника МД	04.05.2020	Виконано
12	Перевірка МД на плагіат	05.05.2020	Виконано
13	Формування плану публікацій по темі МД або документів по впровадженню (лист з підприємства або подання проекту впровадження в КПП ім. Ігоря Сікорського)	05.05.2020-10.05.2020	Виконано
14	Подання МД на рецензію	11.05.20	Виконано
15	Здача МД на нормо-контроль (додержання вимог до оформлення МД)	11.05.2020	Виконано

16	Попередній захист МД	13.05.20	Виконано
17	Виправлення матеріалу МД згідно з зауваженнями комісії на попередньому захисті	14.05.2020	Виконано
18	Здача МД (друкований та електронний варіанти), Відгуку та Рецензії на кафедру загальної фізики та ФТТ	19.05.2020	Виконано
19	Відсилання анотації МД на сайт кафедри загальної фізики та ФТТ	11.05.2020	Виконано
20	Остаточний захист МД	22.05.2020	Виконано
21	Відсилання матеріалів МД у бібліотеку КПІ ім. Ігоря Сікорського та сайт кафедри загальної фізики та ФТТ	22.05.2020	Виконано

Студент

(підпис)Ніна БОЧКУР
(ім'я, прізвище)

Науковий керівник роботи

(підпис)Олексій НАЗАРОВ
(ім'я, прізвище)

РЕФЕРАТ

Актуальність: актуальність дослідження тонких пористих графітизованих плівок визначається їх широким використанням в різних областях сучасної науки та техніки, зокрема, як фільтри для газів і рідин, розділювачі сумішей, каталізatori для різних хімічних реакцій тощо. Особливу увагу слід приділити використанню нанопоруватих графітизованих плівок для виготовлення резистивних та імпедансних сенсорів газів.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами кафедри: тема роботи відповідає пріоритетному науковому напрямку кафедри загальної фізики та фізики твердого тіла – «Фундаментальні наукові дослідження з найбільш важливих проблем розвитку науково-технічного, соціально-економічного, людського потенціалу для забезпечення конкурентоспроможності України у світі та сталого розвитку суспільства і держави». Робота виконана в межах держбюджетних тем та тематичних планів науково-дослідних робіт Міністерства освіти і науки України.

Об'єкт дослідження: електрофізичні, структурні і фізико-хімічні властивості нанопоруватих графітових плівок осаджених в атмосфері ацетилену.

Предмет дослідження: нанопоруваті графітизовані тонкі плівки вуглецю на діелектричній підкладці отримані методом магнетронного осадження в атмосфері ацетилену.

Мета роботи: визначення впливу домішок ацетилену і високотемпературного відпалу на електрофізичні, структурні та фізико-хімічні властивості тонких графітизованих плівок, отриманих за допомогою нового методу магнетронного хімічного осадження з газової фази прискореного плазмовим розрядом в атмосфері ацетилену.

Методи дослідження: основні експериментальні результати роботи одержано за допомогою сучасних методів дослідження, а саме: чотирьохзондовий метод, спектроскопія комбінаційного розсіяння, скануюча

електронна мікроскопія, інфрачервона спектроскопія, імпедансна спектроскопія, метод рентгенівської рефракції.

Задачі дослідження:

1. Дослідити структурні властивості вуглецевих плівок методом рентгенівської рефрактометрії та методом скануючої електронної спектроскопії;
2. Дослідити електрофізичні властивості плівок чотирьохзондовим методом;
3. Дослідити фізико-хімічні властивості методом інфрачервоної спектроскопії;
4. Дослідити механізм електропровідності для графітізованих тонких плівок.

Наукова новизна одержаних результатів: за допомогою нового метода магнетронного хімічного осадження із газової фази прискореного плазмовим розрядом в атмосфері ацетилену, отримані графітізовані плівки з рекордними значеннями пористості (біля 60%) і низьким питомим опором (40 Ом см), які виявляють ємнісні характеристики.

Практичне значення одержаних результатів: графітізовані плівки, що були отримані за нової технології магнетронного хімічного осадження із газової фази прискореного плазмовим розрядом в атмосфері ацетилену, виявляють високу поруватість і малий електричний опір, що може бути використаний у виготовленні резистивних або імпедансних газових сенсорів.

Апробація одержаних результатів:

XX Міжнародна студентська науково-практична конференція “Science and Technology of the XXI Century” 28 листопада 2019 року.

IV Всеукраїнська науково-практична конференція «Перспективні напрямки сучасної електроніки, інформаційних і комп’ютерних систем» 27-29 листопада 2019 року

Публікації:

Стаття на тему «Investigation of thin carbon grafitized films» до XX Міжнародної студентської науково-практичної конференції “Science and Technology of the XXI Century” 28 листопада 2019 року.

Стаття на тему «Electrical properties of highly porous conductive carbon films» IV Всеукраїнська науково-практична конференція «Перспективні напрямки сучасної електроніки, інформаційних і комп’ютерних систем» 27-29 листопада 2019 року, Дніпро.

Ключові слова: Вольт-амперна характеристика, рентгенівська фотоелектронна спектроскопія, метод рентгенівської рефлектметрії, інфрачервона спектроскопія, комбінаційне розсіювання світла, електричний опір, ємність, електрична провідність, скануюча електронна мікроскопія.

В роботі наведено: використаної літератури - 53, сторінок: - 90, рисунків - 28, таблиць - 4.

ABSTRACT

Actuality of theme: the relevance of the study of thin porous graphitized films is determined by their widespread use in various fields of science. ...

Relationship of work with scientific programs, plans, themes: the theme of the work corresponds to the priority scientific direction of the Department of General Physics and Solid State Physics - "Fundamental scientific researches on the most important problems of development of scientific and technical, socio-economic, human potential for ensuring the competitiveness of Ukraine in the world and sustainable development of society and the state." The work was carried out within the limits of the state budget topics and thematic plans of research works of the Ministry of Education and Science of Ukraine.

Object of research: electrophysical, structural and physicochemical properties of nanoporous graphite films deposited in an acetylene atmosphere.

Subject of research: nanoporous graphitized thin carbon films on a dielectric substrate obtained by magnetron deposition in an acetylene atmosphere.

Purpose of work: determination of the influence of acetylene and high-temperature annealing impurities on the electrophysical, structural and physicochemical properties of thin graphitized films.

Research methods: the main experimental results of the work were obtained using modern research methods, namely: X-ray photoelectron spectroscopy, X-ray reflectometry method, infrared spectroscopy, Raman scattering, scanning electron microscopy.

Tasks of research:

1. Investigate the structural properties of carbon films by X-ray refractometry and scanning electron spectroscopy;
2. Investigate the electrophysical properties of films by the four-probe method;
3. Investigate the physicochemical properties by infrared spectroscopy;

4. Investigate the mechanism of electrical conductivity for graphitized thin films.

The scientific novelty of the results: with the help of a new method of magnetron chemical deposition from the gas phase accelerated by plasma discharge in the acetylene atmosphere, graphitized films with record values of porosity (about 60%) and low resistivity (40 Ohm cm) are obtained.

The practical significance of the results: graphitized films obtained by a new technology of magnetron chemical deposition from the gas phase accelerated by plasma discharge in an acetylene atmosphere show high porosity and low electrical resistance, which can be used in the manufacture of resistive or impedance gases.

Approbation of the results of the dissertation: the XX International Student Scientific and Practical Conference "Science and Technology of the XXI Century" November 28, 2019.

The IV Ukrainian Student Scientific and Practical Conference "Promising areas of modern electronics, information and computer systems" November 27-29, 2019.

Publications: an article on the topic "Investigation of thin carbon grafitized films" was published for the XX International Student Scientific and Practical Conference "Science and Technology of the XXI Century" November 28, 2019.

An article on the topic "Electrical properties of highly porous conductive carbon films" was published for the IV Ukrainian Student Scientific and Practical Conference "Promising areas of modern electronics, information and computer systems" November 27-29, 2019, Dnipro.

Keywords: electrical resistance, carbon films, electrical conductivity, volt-ampere characteristics.

The article contains: used literature - 53, pages: - 90, pictures - 28, tables – 4.

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ, СКОРОЧЕНЬ І	
ТЕРМІНІВ	19
ВСТУП	20
РОЗДІЛ 1 МЕТОДИ ОТРИМАННЯ ТОНКИХ ПЛІВОК	22
1.1 Термічне випаровування	22
1.2 Методи, засновані на розпиленні мішені	24
1.3 Метод реактивного магнетронного розпилення	25
ВИСНОВКИ ДО I-ГО РОЗДІЛУ	28
РОЗДІЛ 2 МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ ВУГЛЕЦЕВИХ ПЛІВОК.....	29
2.1 Дослідження структури плівок.....	29
2.1.1 Метод рентгенівської рефлектометрії (РР)	29
2.1.2 Скануюча електронна мікроскопія СЕМ.....	32
2.2 Дослідження формування хімічних зв'язків у плівках	34
2.2.1 Інфрачервона спектроскопія.....	35
2.2.2 Рентгенівська фотоелектронна спектроскопія РФС.....	37
2.3 Електрофізичні характеристики плівок.....	39
2.3.1 Методи дослідження питомого опору (чотирьохзондовий метод).....	40
2.3.2 Механізми провідності аморфних напівпровідникових матеріалів ...	44
2.3.3 Дослідження провідності напівпровідникових структур методом	
імпедансної спектроскопії.....	51
ВИСНОВКИ ДО II-ГО РОЗДІЛУ	56
РОЗДІЛ 3 ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ РЕЗУЛЬТАТИ	57
3.1 Комплекс обладнання для дослідження електрофізичних властивостей	
плівкових матеріалів	57
3.2 Структура вуглецевих плівок, синтезованих в атмосфері ацетилена	62
3.2.1 Скануюча електронна мікроскопія	62
3.2.2 Поруватість плівок (метод РР)	64
3.3 Хімічний склад вуглецевих плівок досліджений методом ІЧ	
спектроскопії.....	68
3.4 Електрофізичні властивості вуглецевих плівок, синтезованих в	
атмосфері ацетилена	71
3.4.1 На постійному струмі	71

3.4.2 На змінному струмі.....	77
ВИСНОВКИ ДО ІІІ-ГО РОЗДІЛУ	86
ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ.....	88
ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАННЯ	90

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ, СКОРОЧЕНЬ І ТЕРМІНІВ

ПВМ - Пористі вуглецеві матеріали

ВАХ - Вольт-амперна характеристика

РФС - рентгенівська фотоелектронна спектроскопія

РР - Рентгенівська рефрактометрія

ІЧС - інфрачервона спектроскопія

СЕМ – скануюча електронна мікроскопія

ВСТУП

Пористі вуглецеві матеріали (ПВМ) мають особливі властивості, а саме сильно розвинена питома поверхня, хороша електропровідність, висока електрохімічна і хімічна стабільність. За рахунок цього, вони відіграють ключову роль в багатьох областях сучасної науки і техніки, зокрема як фільтри для газів і рідин [1], розділювачі сумішей [2, 3], каталізатори для різних хімічних реакцій [4, 5], матеріали для перетворення електричної енергії та її накопичення [6-12] та створення сенсорів різних хімічних речовин, зокрема газів[17]. Протягом двох останніх десятиліть особлива увага приділяється вивченню вуглецевих матеріалів мікро- та нанометричних розмірів.

Фізичні та електричні властивості тонких вуглецевих плівок визначаються хімічною структурою, співвідношенням sp^2 та sp^3 - гібридизованих зв'язків, а також їх морфологією та хімічним складом. Пористість плівок є морфологічним параметром, тісно пов'язаним з електричними властивостями матеріалу та його чутливістю до хімічного середовища.

Добре відомо, що плівки (np-C) з середнім діаметром пор від 1 нм до 100 нм можуть бути виготовлені різними методами осадження, включаючи хімічне осадження з парогазової фази [18], магнетронне розпилення [18], імпульсне лазерне осадження [19], метод спрею [20] і ультразвукове осадження [21]. При цьому, багато застосувань вимагають щоб плівка мала високу електропровідність. Поєднання пористості і провідності в таких плівках є великою перевагою, але водночас становить нетривіальну задачу. Висока провідність вуглецю пов'язана, насамперед, з високою концентрацією sp^2 - гібридизованих зв'язків між атомами вуглецю.

Дослідження впливу параметрів процесу магнетронного осадження, а також термічного відпалу на характеристики аморфних вуглецевих [22],

[23] показало, що щільність плівок можна варіювати керуючи потужністю розряду та потоком газу прекурсору (ацетилену).

Метою данної роботи є вивчення структурних, хімічних і електрофізичних властивостей нанопоруватих вуглецевих графітізованих плівок, отриманих новим методом плазмовоприскореним магнетронним осадженням из газової фази в атмосфері ацетилену, розроблених для ефективних газових сенсорів.

РОЗДІЛ 1 МЕТОДИ ОТРИМАННЯ ТОНКИХ ПЛІВОК

Тонка плівка — фізичний термін, який означає шар матеріалу, товщиною від кількох нанометрів до кількох мікрон[1]. У фізиці, термін тонка плівка застосовується в тих випадках, коли через малу товщину шар матеріалу має властивості, які відрізняються від властивостей об'ємного матеріалу. Дослідження особливостей тонких плівок відгалужилось в окрему область фізики.

Технологічні методи одержання тонких, зокрема вуглецевих, плівок і покриттів умовно можна поділити на методи, засновані на хімічних і фізичних процесах. До групи фізичних відносять:

- осадження із газової фази (PVD – Physical Vapour Deposition): катодне та магнетронне розпилення, термічне випарування, іонна імплантація;
- плазмове (газотермічне) напилення;
- лазерні методи: аморфізація поверхні з використанням лазерного випромінювання, легування або імплантація.

Ця група методів має ряд недоліків, а саме необхідність спеціальної підготовки покриття поверхонь та складність розроблення технологічного режиму для конкретного випадку отримання плівок, особливо для добування покриттів із сполук, де необхідна дуже висока точність хімічного складу.

1.1 Термічне випаровування

Процес термічного випаровування проводять у вакуумі при тиску порядку 10^{-5} Па. Саме при такому тиску довжина вільного пробігу молекул або атомів становить близько декількох метрів. Одержана в результаті

розігрівання парова фаза потрібної речовини вільно осаджується на підкладку, що має набагато нижчу температуру, ніж у парової фази. Переважна більшість із цих методів розрахована на випаровування металевих матеріалів.

До переваг даного методу належить відносна простота обладнання та легкий контроль процесу, а до недоліків – відносно низька адгезія плівки внаслідок малої енергії молекул або атомів, що наносяться на підкладку, і висока чутливість до наявності на її поверхні сторонніх домішок і забруднень. За допомогою використання спеціальних методів підготовки поверхні можна знизити результат впливу цих недоліків. А саме хімічна або електрохімічна очистка, ультразвукове очищення поверхні, іонне травлення.

До технологій, в основі яких лежать хімічні процеси, належать:

- хімічне осадження із газової фази (CVD – Chemical Vapor Deposition);
- електронна та світлова літографія;
- осадження з використанням плазми тліючого розряду;
- хімічне та електрохімічне окиснення (анодування).
- осадження із розчинів;

Дана група методів базується на нанесенні плівок на підготовлену поверхню нагрітих деталей, де в газоподібному стані знаходяться сполуки металів. Проходження хімічних реакцій відбувається найчастіше при температурах 500-1500 °С. Осадження, зазвичай, проводять у спеціальній камері при зниженому тиску за допомогою використання спеціальних хімічних реакцій піролізу, відновлення, диспропорціонування. У особливих випадках можуть використовуватися реакції взаємодії основного і додаткового газоподібних реагентів.

1.2 Методи, засновані на розпиленні мішені

Методи осадження плівок, що засновані на розпиленні мішені, класифікують на іонно-плазмові та іонно-променеві. Характерною особливістю іонно-променевих методів є відсутність необхідності подачі електричного потенціалу на розпилюючу мішень; вибивання атомів мішені здійснюється під дією бомбардування її поверхні іонними пучками заданої енергії. На відміну від попереднього, при іонно-плазмовому розпиленні мішень знаходиться в сильно іонізованій плазмі під дією негативного потенціалу.

Технологія іонно-променевого розпилення полягає в розпиленні мішені заданого складу напрямленим потоком іонів і подальшому осадженні розпилених частинок на нагрітій до потрібної температури підкладці. Системи іонних гармат розроблені саме для створення таких потоків частинок з контрольованою енергією. Цей процес здійснюється в вакуумі (10^{-10} Па). Для бомбардування мішені використовуються іони інертного газу, як правило, аргону, які рухаються до неї у вигляді концентрованого потоку з енергією 1-10 кеВ.

Основною перевагою методу іонно-променевого розпилення є можливість нанесення покриттів на термочутливі матеріали, оскільки процес нанесення іонів реалізується за низьких температур. Окрім цього, враховуючи, що іонний промінь сформовується поза камерою з підкладкою, тиск над самою підкладкою може бути дуже низьким. Щоб отримати надчисті плівки, при іонно-променевому розпиленні, часто використовують надвисокий вакуум.

Для зменшення заряду мішені, що утворюється при бомбардуванні іонами аргону, були застосовані різні нейтралізатори з вольфраму і цирконію. Вирощені плівки мали текстуровану мікроструктуру, причому переважна орієнтація зерен в плівці залежить від типу нейтралізатора. Даний приклад ілюструє, наскільки чутливі морфологія, а отже, і властивості плівки до режиму осадження.

При іонно-плазмовому розпиленні мішень знаходиться в сильно іонізованій плазмі. Позитивні іони бомбардують мішень, під дією електричного поля, викликаючи її розпилення. Залежно від способу створення плазми розрізняють такі різновиди іонно-плазмового розпилення: магнетронне, катодне і розпилення в газовому розряді. Особливою перевагою іонно-плазмового напилення є його універсальність. Використовуючи цей метод, можна розпорошувати як тугоплавкі метали, як приклад вольфрам, так і різні сплави без зміни їх хімічного складу. Плівки, що скомпоновані з декількох матеріалів, можна виготовляти одночасним розпиленням декількох, потрібних, незалежних мішеней. Швидкість напилення можна регулювати з кожної мішені незалежно один від одного. Так як плавлення мішені, що характерне для термічного випаровування - виключено, тигель не є необхідним, взаємодія матеріалу мішені і тигля відсутні.

В технології катодного розпилення мішень, що розпорошується є катодом. Підкладка, на яку потрібно нанести плівку, знаходиться на аноді. Тиск у вакуумній камері відкачують до 10^{-4} Па, після чого запускають інертний газ (як правило, аргон, при тиску 1-10 Па). Щоб запалити тліючий розряд між катодом і анодом подається висока напруга 1-10 кВ. Електрони, що вилітають з катода, ударяються з атомами аргону та іонізують їх. Позитивні іони газу бомбардують катод, прискорюючись в електричному полі. В результаті чого з катода розпорошуються нейтральні атоми, але частково і іони. Розпорошена речовина осідає на стінках вакуумної камери та, в основному, на підкладці.

1.3 Метод реактивного магнетронного розпилення

Даний метод ґрунтується на використанні газоподібних багатоатомних з'єднань в якості робочого газу в процесі розпилення, які в умовах тліючого розряду дисоціюють на складові атоми.

В процесі реактивного розпилення в газорозрядну камеру разом з інертним робочим газом (аргоном) додається деяка кількість реакційного активного газу (ацетилену, метану, кисню, азоту та ін.), внаслідок чого на підкладці створюється плівка з хімічною сполукою, утвореною атомами мішені і активного газу. Цим способом можна отримувати карбідні, сульфідні і оксидні плівки додаючи в камеру відповідно метан (CH_4), пари сірки або кисень. Для отримання хімічної сполуки потрібно точно видержувати певний парціальний тиск активного газу, залежний від матеріалу мішені. На основі однієї мішені і різних активних газів можна отримувати широку гамму властивостей осаджуваних плівок. Замість безпосереднього розпилення мішені з хімічної сполуки доцільно використовувати реактивне розпилення в тих випадках, коли коефіцієнт розпилення цієї хімічної сполуки низький або коли технологічно складно виготовити масивну мішень з цим з'єднанням.

Окрім цього, реактивне розпилення сприяє створенню умов для гнучкого управління властивостями потрібних плівок при створенні багат шарових структур. У загальному, процес осадження плівок при даному магнетронному розпиленні обумовлений трьома механізмами, що діють одночасно[19] :

- утворення хімічної сполуки на поверхні мішені і її розпилення;
- утворення хімічної сполуки в пролітному проміжку "мішень - підкладинка" і осадження його на підкладинку;
- взаємодія осаджених на підкладинці атомів мішені з атомами активного газу.

За умов невисокого тиску газу в вакуумній камері вірогідність другого механізму дуже мала і його внесок в загальний процес формування плівки на підкладинці незначний. Що ж до співвідношення внесків обох механізмів, то все залежить від умов розпилення, а саме, від матеріалу мішені і від виду активного газу, від загального тиску газової суміші в камері і від парціального тиску активного газу; від відстані між мішенню і підкладинкою. На практиці, часто зменшення парціального тиску газу за інших рівних умов збільшує вірогідність утворення з'єднання конкретно на підкладці. Здебільше, такі

реакції повністю проходять при концентрації активного газу в газовій суміші (аргон + активний газ) порядку декількох відсотків.

Перевагою цього методу є широкий діапазон контролю над електрофізичними властивостями плівок. А до недоліків можна віднести потребу дорогого обладнання для контролю процесу напилення.

ВИСНОВКИ ДО I-ГО РОЗДІЛУ

Тонка плівка — фізичний термін, який означає шар матеріалу, товщиною від кількох нанометрів до кількох мікрон[1].

У першому розділі було розглянуто найбільш поширені методи виготовлення тонких плівок. А саме термічне випаровування з газової фази. До переваг даного методу належить відносна простота обладнання та легкий контроль процесу, а до недоліків – відносно низька адгезія плівки.

Група методів, заснованих на фізичних процесах, має ряд недоліків, а саме необхідність спеціальної підготовки покриття поверхонь та складність розроблення технологічного режиму для конкретного випадку отримання плівок, особливо для добування покриттів із сполук, де необхідна дуже висока точність хімічного складу

Методи осадження плівок, що засновані на розпиленні мішені, класифікують на іонно-плазмові та іонно-променеві. Основною їх перевагою є можливість нанесення покриттів на термочутливі матеріали.

Метод реактивного магнетронного розпилення. Перевагою цього методу є широкий діапазон контролю над електрофізичними властивостями плівок. А до недоліків можна віднести потребу дорогого обладнання для контролю процесу напилення.

РОЗДІЛ 2 МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ ВУГЛЕЦЕВИХ ПЛІВОК

Дослідження структурних властивостей нанопоруватих графітизованих плівок та споріднених матеріалів реалізується із використанням методів скануючої електронної мікроскопії, трансмісійної електронної мікроскопії, електронної літографії та інших методів, що передбачають опромінення плівки. Тому дослідження впливу електронного опромінення на структуру, провідність, хімічні зв'язки в плівці є важливим етапом у вивченні вуглецевих матеріалів.

2.1 Дослідження структури плівок

У даній роботі розглянуто два методи дослідження структури ПВМ: метод рентгенівської рефлектометрії та скануюча електронна мікроскопія.

2.1.1 Метод рентгенівської рефлектометрії (РР)

Товщина шару — це фундаментальний параметр для тонких шарів, оскільки ця властивість є фізичним параметром самостійно чи в комбінації з іншими шарами й підкладкою. Перший очевидний ефект на дифракційній картині — зміна інтенсивності з товщиною шару: чим тонший шар, тим менший розсіювальний об'єм. Це єдине загальне формулювання для всіх типів матеріалу. Товщина шару визначає відносні інтенсивності піків шару і підкладки [26]. Даний ефект використовувався для багатьох матеріалів, а більшість відповідних методів залежить від матеріалу і виходячи із цього визначає наскільки складна дифракційна модель, яка застосовується.

Рентгенівська рефлектометрія (РР) - аналітичний метод дослідження тонкошарових структур, поверхонь і кордонів розділу з використанням ефекту

повного зовнішнього відбиття рентгенівського випромінювання. Рефлектометрія застосовується зазвичай для характеристики одно- або багат шарових структур і покриттів в напівпровідникових, магнітних, оптичних матеріалах та ін.

В експериментах по рефлектометрії відображення рентгенівського випромінювання зразка вимірюється в межах критичного кута. Це відбувається під кутами змінного падіння. В умовах повного зовнішнього відбивання нижче критичного кута рентгенівські промені проникають в зразок тільки на декілька нанометрів. Якщо цей кут перевищено, глибина проникнення променя стрімко збільшується. У кожного кордону розділу, де змінюється електронна щільність, відбивається частина рентгенівського пучка. Інтерференція цих частково відбитих рентгенівських пучків створює певний малюнок коливань, що спостерігається в експериментах по рефлектометрії. На підставі цих кривих відбивної здатності можна визначити параметри шару, такі як товщина і щільність, шорсткість кордону розділу і поверхні, незалежно від кристалічності кожного шару (монокристалічного, полікристалічного або аморфного).

Експерименти по рефлектометрії зазвичай проводяться з низьким кутом падіння $4\Theta_i$ щодо поверхні зразка (див. Рис. 2.1).

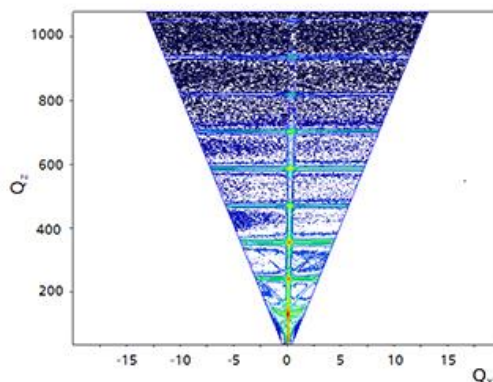


Рисунок 2.1 — Визначення кута падіння в експеримента рентгенівської рефрактометрії[26]

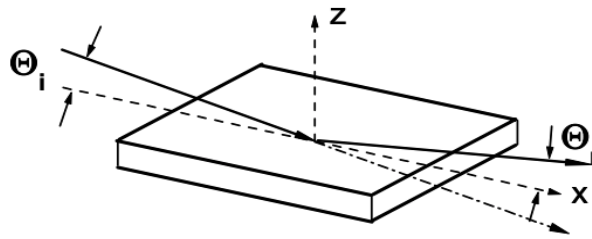


Рисунок 2.2 — Визначення кута падіння та відображення в експерименті[26]

Відбитий промінь аналізують під кутом виходу Q_r . Ми говоримо про дзеркальне відображення, коли $Q_r = Q_i$ виконується. У взаємних координатах простору це включає інформацію про структуру вибірки, перпендикулярну до поверхні вздовж осі Qz .

Кут між падаючим і відбитим променем в окулярних умовах становить $2\theta_i$. Типовим методом вимірювання кривих відбивної здатності за допомогою рентгенівського дифрактометра є W-Q4 скана. Якщо взаємний простір охоплюється загалом, це неспекулярне розслідування

$$Q_x = K(\cos\theta_r - \cos\theta_i)$$

$$Q_z = K(\sin\theta_r - \sin\theta_i), K = \frac{2\pi}{\lambda}$$

Усі формули, що описують явища відбиття, відомі з оптики видимого світла, такі як закон Снелла або рівняння Френеля, дійсні для рентгенівських променів таким же чином. Єдина, але дуже важлива різниця пов'язана з тим, що показник заломлення для рентгенівських променів трохи менший одиниці. Індекс заломлення n зазвичай записується як:

$$n = 1 - \frac{N_A}{2\pi} r_0 \lambda^2 \frac{Z}{A} \rho = 1 - \delta - i\beta$$

при $N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$, r_0 - класичний радіус електронів; λ - довжина хвилі; Z - атомне число; A - атомна маса, ρ - щільність. δ і β можуть бути виражені атомними коефіцієнтами розсіювання $f = f_0 + f' + if''$ цих елементів:

$$\delta = \frac{N_A}{2\pi} r_0 \lambda^2 \sum_k \frac{\rho_k}{A_k} (f_{0k} + f'_{k})$$

$$\beta = \frac{N_A}{2\pi} r_0 \lambda^2 \sum_k \frac{\rho_k}{A_k} f''_{k}$$

Оскільки n менше одиниці, існує критичний кут падіння θ_{crit} , нижче якого повне зовнішнє відбиття відбувається аналогічно оптиці видимого світла. Цей критичний кут легко можна отримати за допомогою розширення Тейлора закону Снелла:

$$\theta_{crit} = \sqrt{2\delta} \propto \sqrt{\rho}$$

Це означає, що δ пропорційний електронній щільності матеріалу. Для типової довжини хвилі рентгенівського випромінювання абсолютні значення для δ і β мають порядок $10^{-4} - 10^{-5}$ і $10^{-6} - 10^{-8}$ відповідно.

2.1.2 Скануюча електронна мікроскопія СЕМ

Методи скануючої електронної мікроскопії (СЕМ) для аналізу матеріалів знайшли широке застосування у вирішенні конкретних наукових і технологічних завдань внаслідок їх високої інформативності та достовірності отриманих результатів дослідження [27].

Скануючий електронний мікроскоп використовує сфокусований промінь високоенергетичних електронів для генерування різноманітних сигналів на поверхні твердих зразків. Сигнали, що виходять із взаємодії між електронами у зразку, виявляють інформацію про вибірку, включаючи зовнішню морфологію (текстуру), хімічний склад, кристалічну структуру та орієнтацію матеріалів, що складають зразок. У більшості застосувань дані збираються на вибраній ділянці поверхні зразка, і генерується двовимірне зображення, яке відображає просторові варіації цих властивостей. Області шириною приблизно від 1 см до 5 мкм можуть бути зображені в режимі сканування за допомогою звичайних методів СЕМ (збільшення в межах від 20X до приблизно 30000X, просторове роздільне значення від 50 до 100 нм). СЕМ також може виконувати аналіз вибраних точкових місць на вибірці; такий підхід особливо корисний при якісному або напівкількісному визначенні хімічних композицій, кристалічної структури та орієнтацій кристалів.

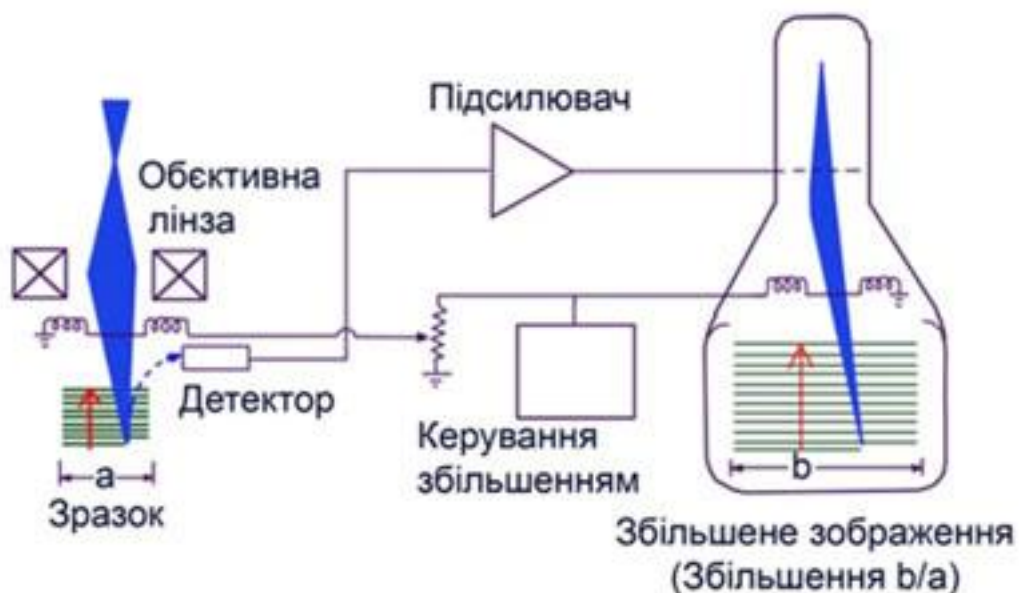


Рис. 1 Принцип роботи скануючого електронного мікроскопа

Рисунок 2.3 — Принцип роботи скануючого електронного мікроскопа[27]

Основні принципи скануючої електронної мікроскопії (СЕМ).

Прискорені електрони в СЕМ несуть значну кількість кінетичної енергії, і ця енергія розсіюється на різноманітні сигнали, що утворюються при взаємодії між зразками електронів, коли падаючі електрони сповільнюються в твердому зразку. Ці сигнали вибивають вторинні електрони (які виробляють зображення СЕМ), розсіяні електрони, дифракційні розсіяні електрони, фотони, видиме світло і тепло.

Вторинні електрони та розсіяні електрони зазвичай використовуються для візуалізації зразків: вторинні електрони є найбільш цінними для показу морфології та топографії на зразках, а розбиті електрони є найбільш цінними для ілюстрації контрастів у композиції в багатофазних зразках. Генерація рентгенівських променів виробляється нееластичними зіткненнями падаючих електронів з електронами в дискретних оболонках атомів у зразку. По мірі повернення збуджених електронів до нижчих енергетичних станів вони випускають рентгенівські промені, які мають фіксовану довжину хвилі (що пов'язано з різницею енергетичних рівнів електронів у різних оболонках для даного елемента). Таким чином, для кожного елемента виробляються характерні рентгенівські промені в мінералі, який "збуджується" пучком електронів[28]. Аналіз СЕМ вважається "неруйнівним"; тобто рентгенівські промені, що генеруються електронними взаємодіями, не призводять до втрати об'єму зразка, тому можна повторно аналізувати ті самі матеріали.

2.2 Дослідження формування хімічних зв'язків у плівках

Для дослідження формування хімічних зв'язків у плівках добре використовувати метод інфрачервоної спектроскопії.

2.2.1 Інфрачервона спектроскопія

Інфрачервоне випромінювання (ІЧ) використовується для проведення досліджень по коливній спектроскопії матерії, що знаходиться в будь-якому агрегатному стані (тверде, рідке, газоподібне) і при будь-яких діях навколишнього середовища (температура, тиск, магнітне і електричні поля, іонізуюче випромінювання)[29]. Це обумовлено низьким коефіцієнтом поглинання ІЧ випромінювання, що використовується при порушенні переходів між коливальними і оберतालними рівнями атомів, молекул або кристалічної решітки, коли повний енергетичний діапазон даних процесів складає $\sim 0,4 - 0,001$ еВ, або $\sim 5000 - 10$ см⁻¹. Зазвичай область 5000-500 см⁻¹ відносять до ближнього ІЧ (валентні коливання атомів) та середньому ІЧ (деформаційні коливання), а область 500 - 10 см⁻¹ - до дальнього ІЧ (коливання кристалічної решітки, коливання за участю важких атомів, коливання водневих зв'язків, великих молекул, кластерів). Інформація про знайдені частотах нормальних коливань атомів дозволяє визначити хімічний склад речовини і зарядовий стан атомів, а інтенсивність коливань - кількісний склад.

ІЧ - спектр молекули представляє собою ряд вузьких смуг поглинання, кожна з яких відповідає певному коливанню будь - якої групи атомів. Віднесення окремих коливань до певних смуг поглинання в спектрі проводять на підставі загальних закономірностей ймовірних частот різних типів коливань. Шляхом зіставлення ІЧ - спектрів, структури хімічних сполук і теоретичних розрахунків доведено, що у певних атомних груп, що входять в різні молекули, коливання атомів відрізняються незначно, тобто мало залежать від того, в яке з'єднання входить дана група атомів. Такі смуги поглинання називають характеристичними. Це дає можливість проводити по коливальних спектрах (пропускання, відбиття, поглинання) якісний і кількісний аналіз[30].

Якісний аналіз речовин, їх ідентифікація може проводитися як для з'єднань, спектри яких вже відомі, із застосуванням так званих методів «відбитків пальців», коли зареєстрований спектр порівнюється з наявними

даними, так і для з'єднань з невідомими спектрами із застосуванням методів структурно - групового аналізу, в основі яких лежить визначення присутності в молекулі різних структурних груп по характеристичним спектральним смугам (експертні системи).

Для оптичних спектрів є загальні закони поглинання, випромінювання, що дають співвідношення між величиною поглинання і кількістю поглинає речовини. Залежність коефіцієнта поглинання від хвильового числа можна використовувати для оцінки концентрації зв'язків різних речовин, тому що площа смуги поглинання пропорційна концентрації зв'язків. Маючи еталонний спектр, можна отримати кількісне значення концентрації зв'язків досліджуваного зразка. По виду спектрів можна зробити висновки про пористість плівок. Якщо вони досить пористі, то в їх спектрах спостерігалися досить широкі смуги поглинання. Наприклад, для основної смуги типовою в цих умовах є півширина 90 - 100 cm^{-1} . Метод ІЧ - спектроскопії відрізняється великою універсальністю, дозволяючи вивчати речовини у всіх агрегатних станах. До важливих переваг спектрального методу також можна віднести такі, як висока чутливість (можливість реєстрації спектрів навіть одиничних молекул).

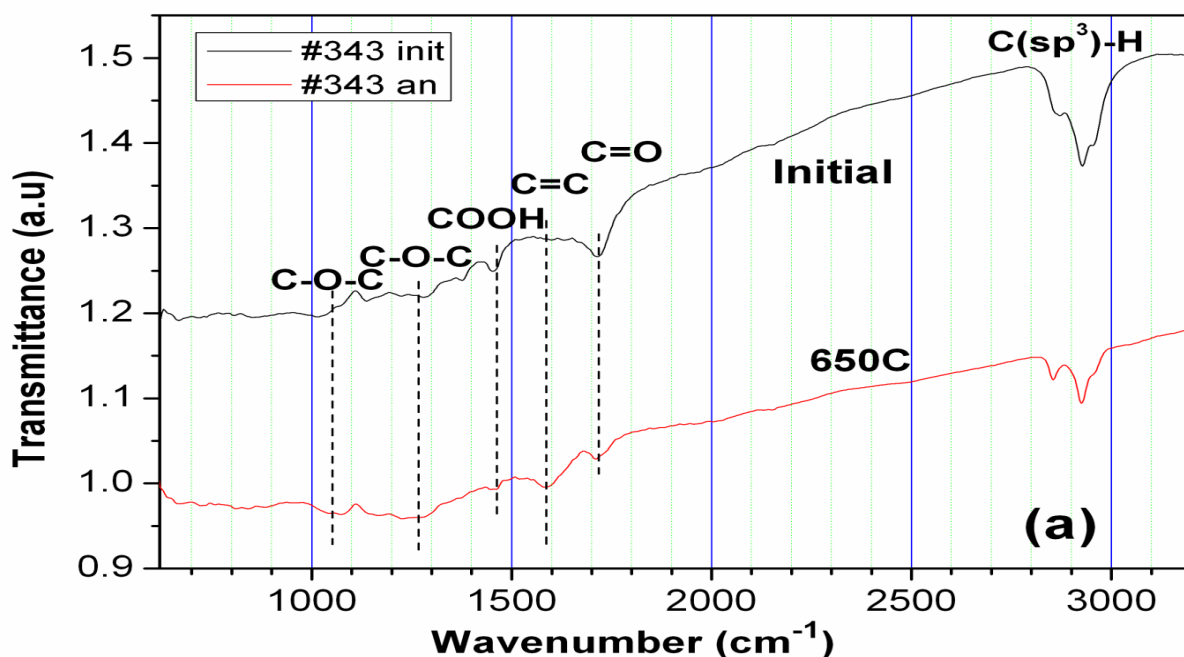


Рисунок 2.4 — Приклад ІЧ спектрів для вуглецевої плівки

До інших переваг використання ІЧ випромінювання, обумовленим його порівняно слабким поглинанням в ряді матеріалів, в живих тканинах і в атмосфері ($\sim 100 \text{ см}^{-1}$ в області середнього ІЧ) відноситься також можливість проводити вимірювання на атмосфері, а також на живих організмах. При цьому, на відміну від рентгенівського випромінювання і нейтронів, ІЧ випромінювання є неруйнівним і неіонізуючим інструментом досліджень.

2.2.2 Рентгенівська фотоелектронна спектроскопія РФС

Рентгенівська фотоелектронна спектроскопія (РФС) – це потужний метод дослідження хімічного складу та зв'язків, в тому числі, і для вуглецевих матеріалів. Перевагою цього методу є те, що він дає повний елементний склад плівки і при цьому являється кількісним методом[32]. Більше того, РФС не лише встановлює наявність, але й дозволяє виявити відсоткові складові різних кисневмісних функціональних груп, що є дуже важливим при дослідженні матеріалів, а зокрема графітізованих вуглецевих плівок.

Важливим недоліком РФС є вартість обладнання. Ще один недолік полягає в тому, що метод обмежений лише поверхневим аналізом (до 10 нм). Однак для графітізованих плівок РФС дає достатньо надійні дані для всієї плівки. Враховуючи цей факт, доцільним буде використання зразків у вигляді плівок на поверхні підкладки. Така особливість методу може трактуватися навіть як перевага, коли виникає необхідність в поверхневому хімічному аналізі.

Для кожного елемента періодичної системи Менделєєва характерна своя будова атома, тому за спектрами фотоелектронів можна здійснювати аналіз компонентного складу поверхні зразка. Глибина аналізу визначається довжиною вільного пробігу електронів відносно непружних зіткнень. Спектри РФС отримують опромінюючи матеріал рентгенівськими променями та

вимірюючи число вибитих з матеріалу електронів (рисунок 2.5), а також їх кінетичні енергії. У фотоелектронному спектрометрі монохроматичний пучок рентгенівських променів з відомою енергією фотонів потрапляє на досліджувану поверхню, атом якої поглинає фотон і вилітає з поверхні. Принцип методу, ґрунтується на законі збереження енергії:

$$E_{\text{фот}} = E_{\text{кін}} + \nu + E_{\text{зв}}$$

де $E_{\text{фот}}$ – енергія фотонів рентгенівського випромінювання, $E_{\text{кін}}$ – кінетична енергія вибитих електронів, ν - робота виходу, а $E_{\text{зв}}$ - енергія зв'язку (іонізації). Звідси енергія зв'язку, що визначається у методі РФС:

$$E_{\text{зв}} = E_{\text{фот}} - E_{\text{кін}} - \nu$$

Залежно від матеріалу зразка, електрони можуть збиратися з верхніх (3–10 нм) шарів зразка для напівпровідникових матеріалів[33]. Чутливість детекторів сучасних установок сягає значення частка на тисячу. Можливість виявлення гетероатомів робить РФС дуже потужним інструментом для дослідження графітизованих вуглецевих плівок.

Елементний склад визначається по спектру, що має інформацію про всі хімічні елементи в матеріалі зразка. Цей слабкий пік є своєрідною візиткою sp^2 графітизованих матеріалів з великим ступенем досконалості структури.

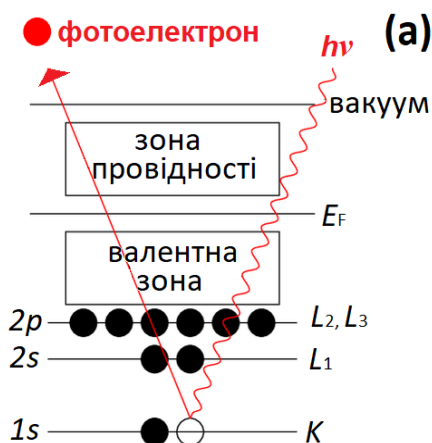


Рисунок 2.5 — Принцип методу РФС – (а). Спектр основного рівня С 1s графіту[33]

У різних джерелах можна знайти різні способи розкладу спектра основного рівня С 1s, в тому числі, є спроби розділити внески від карбонільних ($\text{C}=\text{O}$) та карбоксильних ($\text{O}=\text{C}-\text{OH}$) груп, а ще від гідроксильних ($\text{C}-\text{OH}$) та епоксильних ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$) груп [33], [34]. Але насправді, такі розклади залишаються частково умовними, оскільки кількість можливих способів розкладу спектра є майже необмеженим. Однак, можна впевнено констатувати, що спектр РФС основного рівня С 1s дає можливість кількісно оцінити загальний ступінь окислення графітізованих плівок з вмістом гетероатомів.

2.3 Електрофізичні характеристики плівок

Для дослідження електрофізичних властивостей плівок часто використовують чотирьохзондовий метод. А також методи залежностей провідності від частоти, провідності від температури, імпедансну спектроскопію і метод ВАХ для визначення питомого опору.

2.3.1 Методи дослідження питомого опору (чотирьохзондовий метод)

Одним з широко використовуваних методів вимірювання питомого і поверхневого опорів напівпровідників і металів є чотирьохзондовий метод. Він був запропонований в 1954 році і часто використовується при дослідженні електричних властивостей різних матеріалів.

Спосіб полягає в наступному: на поверхню тонкої пластини, перпендикулярно до неї, встановлюють по прямій лінії 4 тонкі гостро заточені металеві зонда, які утворюють з зразком точкові контакти. Через два зовнішніх зонда, а саме через перший і четвертий, пропускають струм I , а на двох внутрішніх зондах (2 і 4) вимірюють різницю потенціалів U . Якщо відстані між сусідніми зондами однакові і рівні s , то питомий опір ρ зразка розраховують за формулою:

$$\rho = \left(\frac{V}{I}\right) 2\pi s$$

Для необмеженої тонкої пластини товщиною w з ізолюючої кордоном при $w / s \ll 1$ (іншими словами - напилень тонкої плівки) формула для розрахунку ρ приймає вид:

$$\rho = \left(\frac{V}{I}\right) \left(\pi \frac{w}{\ln 2}\right) = \rho_s w \quad (2.1)$$

де ρ_s - поверхневий опір., Для розрахунку ρ_s тонких пластин у вигляді диска, прямокутника або обмеженого розміру в порівнянні з відстанню s між зондами використовують інші поправочні коефіцієнти, що відрізняються від використаних у формулі (2.1).

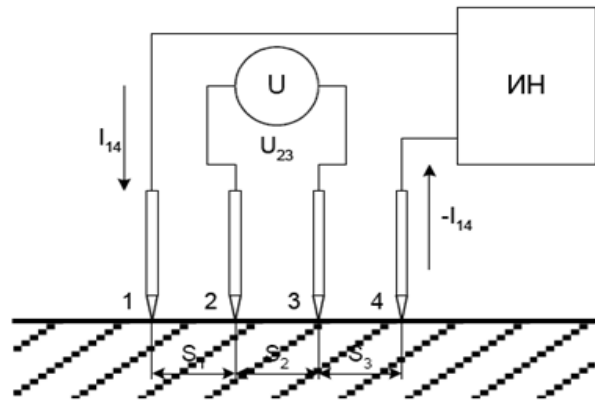


Рисунок 2.6 — Електрична схема вимірювання питомого і поверхневого опору 4-зондовим методом, ИН - джерело постійної напруги, U – вольтметр[37]

Чутливість даного методу по напрузі dU/dr пропорційна струму і обернено пропорційна площі. Струм через зразок збільшувати небажано (через термоелектричні ефекти при нагріванні зразка U_{23} може бути спотворено), тому для збільшення чутливості можна збільшувати s_2 , зменшуючи s_1 і s_3 .

Зазвичай використовується лінійне розташування зондів (рис. 2.7 (а)), що значно спрощує розрахунки.

Напруга на зондах 2 та 3 (V_2 , V_3), індуковані струмом (I), що протікає від зонда 1 до зонда 4, задаються виразами [37]:

$$V_2 = \frac{\rho l}{2\pi} \left(\frac{1}{s_1} - \frac{1}{s_2 + s_3} \right)$$

$$V_3 = \frac{\rho l}{2\pi} \left(\frac{1}{s_1 + s_2} - \frac{1}{s_3} \right)$$

де ρ – питомий електричний опір матеріалу. Тоді, вимірюючи падіння напруги між зондами 2 і 3 ($V = V_2 - V_3$) та струм через зонди 1 і 4 (I), можна визначити ρ :

$$\rho = \frac{2\pi V / l}{\left(\frac{1}{s_1} + \frac{1}{s_3} - \frac{1}{s_2 + s_3} - \frac{1}{s_1 + s_2} \right)} \quad (2.2)$$

Якщо відстані між зондами рівні ($s_1=s_2=s_3=s$) (що зазвичай реалізується на практиці), тоді вираз (2.2) набуває вигляду:

$$\rho = 2\pi s \frac{V}{I}$$

Вираз (6) виконується для випадку необмежених, товстих зразків [37]. Для зразків обмежених розмірів потрібно ввести поправочний коефіцієнт f , що враховує кінцеву товщину, обмежену поверхню зразка, а також граничні ефекти (відстань від краю зразка до зондів). Для плівок на підкладці, також необхідно враховувати характер підкладки. З урахуванням поправочного коефіцієнта:

$$\rho = 2\pi s \frac{V}{I} f$$

Для тонких плівок на діелектричній підкладці, за умови $t \ll s/2$ (рис. 1.12 (а)), коефіцієнт $f = \frac{t/s}{2\ln 2}$ [37], таким чином питомий електричний опір:

$$\rho = 4,532t \frac{V}{I}$$

Для оцінки опору плівок невідомої товщини, зручно використовувати такий параметр, як поверхневий опір. Опір плівки з питомим опором ρ , товщиною t , довжиною L , шириною W та площею поперечного перерізу $A=Wt$ можна представити у вигляді:

$$R = \rho \frac{L}{A} = \rho \frac{L}{Wt} = \frac{\rho}{t} \frac{L}{W}$$

Величина L/W є безрозмірною, а отже розмірність величини ρ/t – Ом. Однак ρ/t не є опором зразка. Для встановлення відповідності між опором

плівки R та величиною ρ/t , останній присвоюють розмірність Ом на квадрат та називають питомим поверхневим опором плівки R_{sh} , тож $R=R_{sh} (L/W)$.

При вимірюваннях питомого електричного опору плівок з нанесеними (наприклад методом магнетронного розпилення) металевими контактами, виникає необхідність у вимірюванні опору контактів. Таку можливість забезпечує використання методу лінії передачі [37], в якому використовуються структури з рядом ідентичних прямокутних омичних контактів шириною W та довжиною L_c , розміщених на поверхні плівки зі змінним інтервалом L_i (рис. 2.7 (б)). Якщо через пару контактів розташованих на відстані L_i , пропускати струм I , то повний опір міститиме дві складові:

$$R_i = \frac{R_{sh}L_i}{W} + 2R_c$$

де R_{sh} – питомий поверхневий опір напівпровідника, R_c – контактний опір. Величина R_{sh} має розмірність Ом на квадрат і не залежить від довжини та ширини плівки, але залежить від товщини. Таким чином, за нахилом прямої $R_i W = f(L_i)$ можна визначити R_{sh} , а точка перетину з віссю y дозволяє встановити значення контактного опору R_c (рис. 2.7 (в)).

Основний недолік чотирьохзондового методу полягає в тому, що це контактний метод. При контакті зондів з поверхнею плівки на ній можуть утворюватися пошкодження (подряпини, мікротріщини). Неоднорідність зразка, неідеальні струмові контакти можуть утворювати термо-ЕРС; при протіканні струму плівка може нагріватися, при цьому її провідність змінюється. Ці фактори зазвичай призводять до виникнення похибки. Для мінімізації похибки, при вимірюваннях питомого опору вуглецевих плівок з нанопорами було використано значну кількість зразків, що з одного боку

дозволило виключити можливість вимірювань на пошкоджених ділянках плівок, а з іншого – набрати достатню статистику.

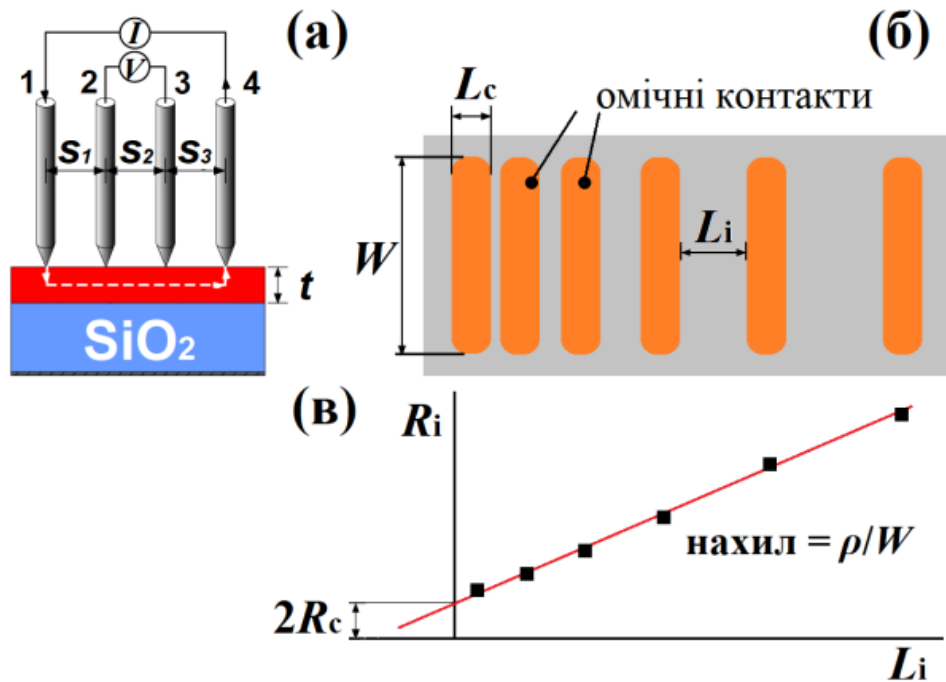


Рисунок 2.7 — Схема чотирьохзондового методу для вимірювання питомого (поверхневого) опору матеріалів – (а). Конфігурація металевих (омічних) контактів на поверхні плівки для методу лінії передачі – (б). Методика визначення питомого опору тонких плівок, а також опору контактів із використанням методу лінії передачі – (в)[37]

2.3.2 Механізми провідності аморфних напівпровідникових матеріалів

Механізм провідності напівпровідників можна пояснити зміною зв'язків між окремими атомами в кристалах під дією збудження: теплового, поглинання квантів випромінювання, дії електричного поля тощо[39]. Транспорт заряду в аморфних напівпровідниках і діелектриках у теплових обмін з

делокалізованими станами, що перевищують поріг рухливості, є «стирчать» рівнями, які неодноразово фіксують рухливість дрейфу D. Взаємодія вільних електронів у дозволених зонах із «малими» локальними зонами викликає перехід до дрейфуючого характеру перенесення. Якщо система локалізованих станів характеризується високою щільністю, то дрейф замінюється дисперсійним транспортом.

Зазвичай перенос електронів в аморфних напівпровідниках, що характеризується високою концентрацією дефектних станів, є дисперсійним. З феноменологічної точки зору передачу називають дисперсією, якщо нестационарний шум при вимірюванні часу польоту електронів, навіть без перехідних процесів, зменшується поступово. З фізичної точки зору, передача буде дисперсійною, якщо статистичний розподіл значень рухливості електронів стане широким і значення часу поділу або часу захоплення між пастками в забороненій зоні розподіляються з великою дисперсією. При оптичній або контактній інжекції в аморфний матеріал, надлишки носіїв швидко потрапляють у пастки біля поверхні. Час релаксації може бути менше 10^{-10} с. Потім захоплені носії термічно звільняються від пасток і викидаються у відповідні зони. Терміни цього процесу дуже широкі. При повторних ін'єкціях, коли процеси відловлювання та вивільнення пасток носіїв заряду неодноразово повторюються, у вибірці утворюється просторовий розподіл носіїв заряду, в якому більше неможливо відрізнити щойно введені носії. Ось чому нестационарний струм падає дуже повільно, коли імпульси інжекції вимикаються.

На основі досліджень переносу електронів, проведених з використанням вимірювань часу носіїв заряду у вуглецевих плівках, можна зробити висновок, що плівки, отримані як методами плазмохімічного, так і іонного розпилення, мають переважно дисперсійний характер. Хоча у плівках, одержуваних під час тліючого розряду, транспорт електронів має недисперсійну природу при температурі вище кімнатної.

Дисперсія переносу дірок в обох типах матеріалу означає, що щільність локалізованих станів біля краю валентної смуги нечутлива до способу та умов осадження. Така поведінка дірок у плівках пояснюється власними коливаннями.

Механізми електропровідності високоелектричних напівпровідників та діелектриків вимагають застосовувати спеціальні методики, які досліджують найчастіше ефективні ємкості та опори, аналізуючи можливості, що дозволяють виділити наступні характеристики високоомічного матеріалу (діелектрика):

- механізм провідності (за частотою залежності еквівалентного паралельного опору R_p);
- дрейфова провідність носіїв заряду μD ;
- низька електропровідність σ_0 і концентрація вільних носіїв заряду n_0 ;
- відносна діелектрическая проникність ϵ (з ємності на високих частотах).

2.3.2.1 На постійному струмі

Основні механізми температурних залежностей провідності (переносу заряду) на постійному струмі.

1. «Зонна провідність» або термічно активована «стрибкова» провідність між найближчими сусідами (інша назва провідність Міллера-Абрахамса).

$$\sigma \cong \exp(-\Delta E/kT) \quad (2.3)$$

2. Стрибкова провідність зі змінною довжиною стрибка (провідність Мотта). При цьому, зайняті тільки стани поблизу рівня Фермі. Зона провідності

і її хвіст вільні. Так як більшість сусідніх станів зайняті, то «стрибок» відбувається в найближчий стан з мінімально можливою різницею енергій(формула (2.3))[39].

$$\sigma \cong \exp(-\Delta E / kT^{1/4}) \quad (2.4)$$

Закон Мотта. Умова реалізації провідності шляхом стрибків на найближчі центри полягає в тому, що має бути багато таких пар близьких сусідів, в яких один центр вільний. Якщо знизити температуру, зробивши $T \ll \mu - E_D$, то серед найближчих сусідів, більшість яких мають енергію E_D , виявиться занадто мало вільних місць, і стрибки на найближчі центри припиняться. Тоді повинні стати істотними стрибки між центрами, що мають енергії в деякій ε -околі фермі-рівня, де явно є вільні місця. Питання в тому, наскільки близько виявляться такі центри один до одного (формула (2.4)).

Розглянемо околицю фермі-рівня $\mu \pm \varepsilon$ і будемо вважати щільність станів в ній константою: $g = g_\mu$. Тоді число станів в цій околиці $N(\varepsilon) = g_{\mu\varepsilon}$, середня відстань між ними $r_{ij} \approx [N(\varepsilon)]^{-1/3}$, а різниця енергій між ними порядку ε .

Залишимо у випадковій сітці Абрахамса-Міллера лише ті вузли, енергія яких потрапляє в інтервал $\mu \pm \varepsilon$. Щільність вузлів $N(\varepsilon)$ і середня відстань r_{ij} між ними в отриманій підсітці залежать від поки не певної величини ε . Сусіди в цій підсітці з'єднані опорами :

$$R_{ij} = R_0 e^{u_{ij}}$$

в яких величина u_{ij} дорівнює:

$$u_{ij} = \frac{2}{a_B [N(\varepsilon)]^{1/3}} + \frac{\varepsilon}{T} = \frac{2}{g_\mu^{1/3} a_B \varepsilon^{1/3}} + \frac{\varepsilon}{T}$$

Визначимо ε з умови, щоб величина u_{ij} була мінімальна:

$$\begin{aligned}\frac{d}{d\varepsilon} u_{ij}(\varepsilon) &= 0 \\ \varepsilon = \varepsilon_{min} &= \left(\frac{T}{g_\mu^{1/3} a_B} \right)^{3/4} = (T^3 T_M)^{1/4} \\ T_M &\approx (g_\mu a_B^3)^{-1} > T\end{aligned}$$

Середня зміна енергії при стрибках всередині такої певної підсітки, а середня довжина стрибка:

$$\bar{r} \approx \left(\frac{a_B}{g_\mu T} \right)^{\frac{1}{4}} \approx a_B \left(\frac{T_M}{T} \right)^{1/4} \quad (2.5)$$

Імовірність стрибка на меншу відстань зменшується за рахунок множника $\exp(-\Delta_{ij}/T)$, а на більше - за рахунок множника $\exp(-2r_{ij}/a_B)$. Те, що середня довжина стрибка r залежить від T , виправдовує назву цього типу провідності.

Середня довжина стрибка $r = r_{ij}(\varepsilon_{min}) \in \varepsilon_{min} \approx (T^3 T_M)^{1/4}$ радіусом взаємодії дії з точки зору перколяційної теорії. Хоча сама підсітка змінюється з температурою, її вузли, ймовірності стрибків між якими кінцеві,

$$u_{ij} \approx 2 \left(\frac{T_M}{T} \right)^{1/4}$$

утворюють нескінченний кластер при будь-якій температурі. Опір підсітки

$$\rho = \rho_0 \exp\left(\frac{T_M}{T}\right)^{1/4} \quad (2.6)$$

Величина ρ_0 залежить від температури степеним чином, але зазвичай цією залежністю нехтують.

Ступінь $1/4$ в показнику експоненти в формулах (2.5), (2.6) виходить тільки в тривимірному ізоляторі. Для тонкої плівки

$$\bar{r}_{ij} \approx [N(\varepsilon)]^{-1/2}, u_{ij} = \frac{2}{g_\mu^{1/2} a_B \varepsilon^{1/2}} + \frac{\varepsilon}{T}$$

$$\varepsilon_{min} = \left(\frac{T}{g_\mu^{1/2} a_B}\right)^{2/3} = (T^2 T_M)^{1/3}, T_M \approx (g_\mu a_B^2)^{-1}$$

Отримаємо:

$$\bar{r} \approx \left(\frac{a_B}{g_\mu T}\right)^{1/3} \approx a_B \left(\frac{T_M}{T}\right)^{1/3}$$

$$\rho = \rho_0 \exp\left(\frac{T_M}{T}\right)^{1/3}$$

Використовуючи позначення d для розмірності системи, формули можна об'єднати в одну:

$$\begin{aligned} \rho &= \rho_0 \exp\left(\frac{T_M}{T}\right)^{1/(d+1)}, \\ T_M &\approx (g_\mu a_B^d)^{-1} \end{aligned} \tag{2.7}$$

Якщо дано $d=2$, то формула (2.7) набуває вигляду

$$\rho = \rho_0 \exp\left(\frac{T_M^*}{T}\right)^{1/2}$$

Такий закон ще називають провідність Шкловського-Ефроса[40].

2.3.2.2 На змінному струмі

Вивчення частотної залежності провідності на змінному струмі $\sigma(\omega)$ служить одним з важливих методів дослідження енергетичної структури невідпорядкованих напівпровідників, причому речова частина провідності змінюється з частотою по закону (2.8)

$$\sigma(\omega) = \sigma_0 + A\omega^s \quad (2.8)$$

де σ_0 - питома електропровідність на постійному струмі; A - коефіцієнт, що залежить від температури.

Питома електропровідність на змінному струмі в загальному випадку описується формулою (2.9)

$$\sigma(\omega, T) = \sigma_1 \omega s T^n \quad (2.9)$$

Показники ступеня s і n також є функціями частоти і температури. Для знаходження функцій $s(\omega)$ і $n(T)$ за експериментальними даними скористаємося формулами (2.10), (2.11)

$$s(\omega) = \left. \frac{\partial \ln \sigma}{\partial \ln \omega} \right|_{T=\text{const}} \quad (2.10)$$

$$n(T) = \left. \frac{\partial \ln \sigma}{\partial \ln \omega} \right|_{\omega=\text{const}} \quad (2.11)$$

Для опису отриманих нами залежностей $s(\omega)$ і $n(T)$ для зразків № 1-6 з різних механізмів стрибкової провідності [40, 41] найбільш підходить модель стрибкової провідності Мотта (формула (2.12)) [40].

$$\sigma = \sigma_0 \exp \left[- \left(\frac{T_0}{T} \right)^{1/4} \right] \quad (2.12)$$

2.3.3 Дослідження провідності напівпровідникових структур методом імпедансної спектроскопії

Моделювання, синтез і дослідження нових функціональних матеріалів є одним з актуальних наукових напрямків. Нерідко нові матеріали за характером температурної залежності опору відносять до напівпровідників. Однак у зв'язку з можливим впливом особливостей мікроструктури на транспорт носіїв заряду така формальна класифікація може бути не цілком коректною і вимагає більш детального розгляду. Внаслідок складного хімічного складу і мікроструктури функціональних матеріалів проблема оптимізації їх параметрів для прикладних цілей також пов'язана з визначенням механізмів переносу носіїв заряду. Тому дослідження електрофізичних властивостей напівпровідників і напівпровідникових структур з урахуванням їх реальної мікроструктури є важливим і актуальним завданням.

Метод імпедансної спектроскопії, в ряді випадків дозволяє розділити і визначити вклади від різних елементів мікроструктури в повну провідність зразка, широко застосовується як в прикладних, так і в фундаментальних дослідженнях.

Відомо, що транспорт носіїв заряду в структурно неоднорідних зразках, якими, зокрема, можуть бути вуглецеві плівки, має ряд істотних особливостей. Модуляція зонного рельєфу як результат викривлення зон на кордонах середовищ в ряді випадків призводить до формування дрейфовий і рекомбінаційних бар'єрів в енергетичному спектрі зразка. Тому не можна виключати того, що активаційна температура, яка спостерігається в експерименті залежить від опору напівпровідникового матеріалу і відповідна їй

величина енергії активації пов'язані не з характеристикою енергетичного спектра сполуки, а з явищем активації порогу рухливості носіїв, який визначається дрейфовим бар'єром. Використання методу імпедансної спектроскопії дає можливість отримати пряму інформацію про електрофізичні властивості плівки, якісно і кількісно описати вклади в його провідність, врахувати вплив ефектів Максвелла-Вагнера, зазвичай спостерігаються в неоднорідних структурах [41 - 42].

Метод імпедансної спектроскопії був розроблений, в першу чергу, для досліджень електрохімічних систем [44]. Однак пізніше з'ясувалося, що він може виявитися надзвичайно корисним при вивченні твердих тіл. Сьогодні цей метод застосовується при проведенні досліджень в різних галузях фізики конденсованого стану та матеріалознавства. За допомогою імпедансної спектроскопії може бути отримана інформація про транспорт носіїв заряду в зразку з урахуванням його мікроструктури. Так, можуть бути розділені і визначені вклади в провідність від зерна і межзеренного кордону в полікристалах, охарактеризовано особливості транспорту в композитах, вивчено вплив домішки на електрофізичні властивості в легованих матеріалах.

З точки зору експерименту метод полягає у вимірюванні в змінному електричному полі частотних залежностей дійсної Z' і уявної Z'' компонент комплексного імпедансу (формула (2.13))

$$\hat{Z} = Z' - jZ'' \quad (2.13)$$

де j - уявна одиниця. Взагалі кажучи, дані імпеданс-спектроскопії можна уявити також в термінах комплексної провідності.

$$\hat{Y} = 1/\hat{Z}$$

Діелектрична проникність,

$$\hat{\varepsilon} = \hat{Y}/(j\omega C_0)$$

де C_0 - геометрична ємність зразка, електричного модуля

$$\hat{M} = 1/\hat{\varepsilon}$$

Ми опустимо розгляд альтернативних уявлень, оскільки нижче будемо вести обговорення в основному в термінах Z' і Z'' . При аналізі експериментальних результатів прийнято використовувати наближення еквівалентних схем, тобто апроксимувати отримані частотні залежності Z' і Z'' відомими компонентами імпедансу модельованого електричного кола. В рамках такого підходу фізичні процеси в зразку можуть бути якісно і кількісно описані відповідними елементами еквівалентної схеми. Зручно розглядати не тільки безпосередньо виміряні залежності $Z'(f)$ і $Z''(f)$, де f - частота змінного електричного поля, а й параметрично задану через f залежність $Z''(Z')$. Графік, представлений в координатах $Z''(Z')$, званий годографом, або спектром імпедансу, служить наочним поданням експериментальних даних. Часто з його вигляду можна судити про вид еквівалентної схеми, що відповідає певній фізичної моделі зразка.

Наведемо кілька прикладів спектрів імпедансу для найпростіших електричних схем. Нехай заданий паралельний RC-контур. Можна показати, що годографом імпедансу для такої схеми є півколо діаметром R з центром на осі Z' , що проходить через початок координат (Рис.1), причому в максимумі функції $Z''(Z')$ справедлива рівність.

$$\omega RC = 1$$

де

$$\omega = 2\pi f$$

Годограф зображений на рисунку 2.8 часто спостерігається для однорідного зразка з низькоомними контактами. Елементи еквівалентної схеми R і C можна безпосередньо співвіднести з опором і ємністю зразка. Для схеми, складеної з паралельного RC -контурі і послідовно з'єднаного з ним опору R_0 , годографом імпедансу буде те ж півколо, але зрушена по осі Z' вправо на значення R_0 , яке в разі гомогенного зразка може бути асоційоване з контактним опором.

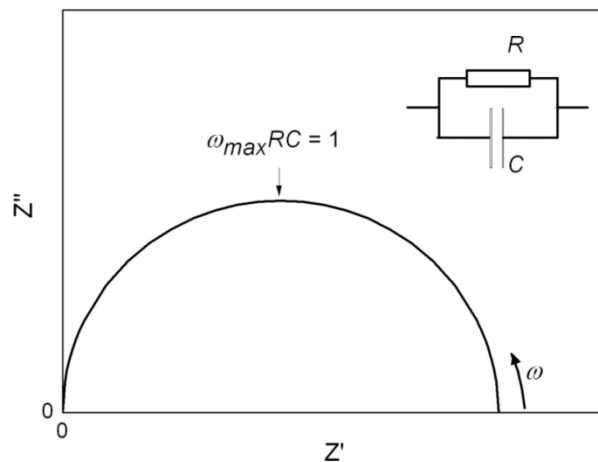


Рисунок 2.8 — Годограф імпедансу паралельного RC -контурі[44]

Розглянутий як приклад RC -контур є однією з найпростіших і, в тому числі, тому найбільш часто використовуваних апроксимуючих схем. При аналізі експериментальних годографів, в яких фігурує стисле уздовж осі Z'' півколо, часто використовують так званий RQ контур, де Q - елемент постійного зсуву фаз [44, 45]. Відповідний вираз для імпедансу записується формулою (2.14)

$$\hat{Z} = \frac{1}{(j\omega RC)^P} \quad (2.14)$$

Хоча така апроксимація нерідко дозволяє добре описати експериментальні дані, чітке фізичне визначення для елемента постійного зсуву фаз не сформульовано і розуміння його природи невизначено. Тому у випадках,

що допускають альтернативні еквівалентні схеми, ми будемо уникати використання Q-елемента.

Крім найпростіших елементів, таких як опір, ємність і індуктивність, для опису експериментальних годографів імпедансу використовують ряд інших, які не мають аналогів в електротехніці. Наприклад, процес дифузії, як правило, відбивається на годографом імпедансом Варбурга: елементом нескінченної довжини дифузії або елементом кінцевої довжини дифузії [44].

Важливо відзначити, що кільком різним електричним схемами може відповідати один і той же імпедансний спектр. Вибір модельної еквівалентної схеми з даного годографу, строго кажучи, неоднозначний. Проблема неоднозначності відповідності еквівалентної схеми заміщення нерідко виникає в разі, коли реєстрований в експерименті фрагмент спектра імпедансу має складний характер і може бути з задовільною точністю описаний кількома модельними годографами. Зробити вибір на користь тієї чи іншої еквівалентної схеми нерідко виявляється можливим при наявності певних фізичних передумов, зокрема, виходячи з інформації про мікроструктуру напівпровідника.

ВИСНОВКИ ДО II-ГО РОЗДІЛУ

В даному розділі були розглянуті основні та найбільш поширені методи дослідження тонких плівок. Для дослідження структурних властивостей зразків можна використовувати методи рентгенівської рефрактометрії, що дає уявлення про пористість плівок. Метод скануючої електронної мікроскопії дає можливість наглядно побачити та оцінити поверхневу структуру досліджуваних зразків.

Хімічний стан і визначення товщини вуглецевих шарів проводять методом інфрачервоної спектроскопії, а також методом рентгенівської фотоелектронної мікроскопії. Вони дають змогу оцінити спектри плівок і визначити на них основні групи домішків.

Для дослідження електрофізичних властивостей добре підійде чотирьохзондовий метод. За допомогою цього методу можна визначити вплив домішок ацетилену та високотемпературного відпалу на механізми провідності у тонких плівках і визначити наявність неоднорідності провідності в них. А також знайти значення питомого опору для тонких плівок.

Аналіз літератури дає змогу поставити мету та основне завдання для подальшого експериментального дослідження властивостей тонких вуглецевих плівок.

РОЗДІЛ 3 ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ РЕЗУЛЬТАТИ

У даному розділі описані результати дослідження тонких вуглецевих плівок. Структурні властивості плівок були досліджені методом рентгенівської рефрактометрії та СЕМ, хімічні властивості методом ІЧ спектроскопії та електрофізичні властивості – чотирьохзондовим методом, методом вольт-амперних характеристик, температурною залежністю провідності на постійному і змінному струмі.

3.1 Комплекс обладнання для дослідження електрофізичних властивостей плівкових матеріалів

Електрофізичні параметри експериментальних структур досліджувались в кріостаті, робочі температури якого від 77 К до 350 К. Кріостат захищений від впливу зовнішнього освітлення, а для охолодження його об'єму використовувався рідкий азот. Структура встановлювалась на столик в середині кріостата, що слугував одночасно і контактом до кремнієвої підкладки і нагрівним елементом, всередині якого вбудований термодатчик (термодіод, підключений за схемою постійного струму 100 мкА). За допомогою кріплення структура механічно притискалася до столика, а голкою підводився контакт до робочого затворного електроду. Всі прилади, що були задіяні у вимірах параметрів МОК-структури та у регуляції процесу термостабілізування або розгортки по температурі, були контрольовані персональним комп'ютером по універсальній спеціалізованій шині GPIB (General Purpose Interface Bus – інтерфейсна шина загального призначення) за допомогою програмного забезпечення, розробленого автором, в програмному середовищі LabView (National Instruments). Програмне забезпечення задовольняє вимогам проведення досліджень за такими методиками:

1) вимірювання залежності ємності C та провідності G від прикладеної напруги зміщення V_g при сталій температурі T та параметрах вимірювання: амплітуді та частоті тестуючого сигналу (V_{ac} , f), а також витримках в часі напруги зміщення;

2) вимірювання вольт-амперної залежності (I - V) при сталій температурі T та параметрах вимірювання: витримках в часі напруги зміщення;

3) вимірювання частотних залежностей ємності та провідності (G - f) при сталій температурі T та параметрах вимірювання: прикладеної напруги зміщення V_g , амплітуді тестуючого сигналу V_{ac} ;

Технічні дані приладів, що задіяні в вимірювальному комплексі:

- Keithley 6485 – високоточний та високошвидкісний (до 1000 зчитувань на секунду) вимірювач струму з роздільною здатністю 10 фА (10^{-15} А) в межах від 20 фА до 20 мА. Похибка складає 0.1 – 0.4%. Існує можливість дистанційного керування по інтерфейсам COM та GPIB. Використовується в комплексі для вимірювання струму крізь зразок при дослідженнях вольт-амперних характеристик.

- Agilent 4284A – прецизійний вимірювач ємності та імпедансу, що працює з тестуючими сигналами частотою від 20 Гц до 1 МГц, амплітудою напруг від 5 мВ до 20 В та струму від 50 мкА до 100 мА. Похибка 0.05% для вимірювань ємності та 0.0005% – для імпедансу, точність – 6 порядків величини. Дистанційне керування за допомогою GPIB інтерфейсу. Прилад використовується при вимірюванні вольт-фарадних характеристик та залежності провідності від частоти.

- GoodWill GDM-8246 – мультиметр, в комплексі використовується як вольтметр. Похибка вимірювань 0.02 %, розрядність 10 мкВ. Дистанційне керування за допомогою COM та GPIB інтерфейсу. В комплексі працює в блоці регулювання температурою в ролі термометра – фіксуються показання напруги зміщення на термодіоді, що перераховуються в температуру в градусах Кельвіна.

- GoodWill PSS-3203 – програмований лінійний блок живлення, потужністю 100 Вт. Розрядність встановлення вихідних значень напруги та струму: 10 мкВ та 1 мА. Присутні режими стабілізації по струму або по напрузі з можливістю встановлення обмежень на максимальні значення. Наявні захисти від перенавантаження, перегріву та перевантаження. Дистанційне керування за допомогою COM або GPIB інтерфейсу. В комплексі працює в блоці регулювання температурою в ролі нагрівача, під'єднаний до нагрівної спіралі.

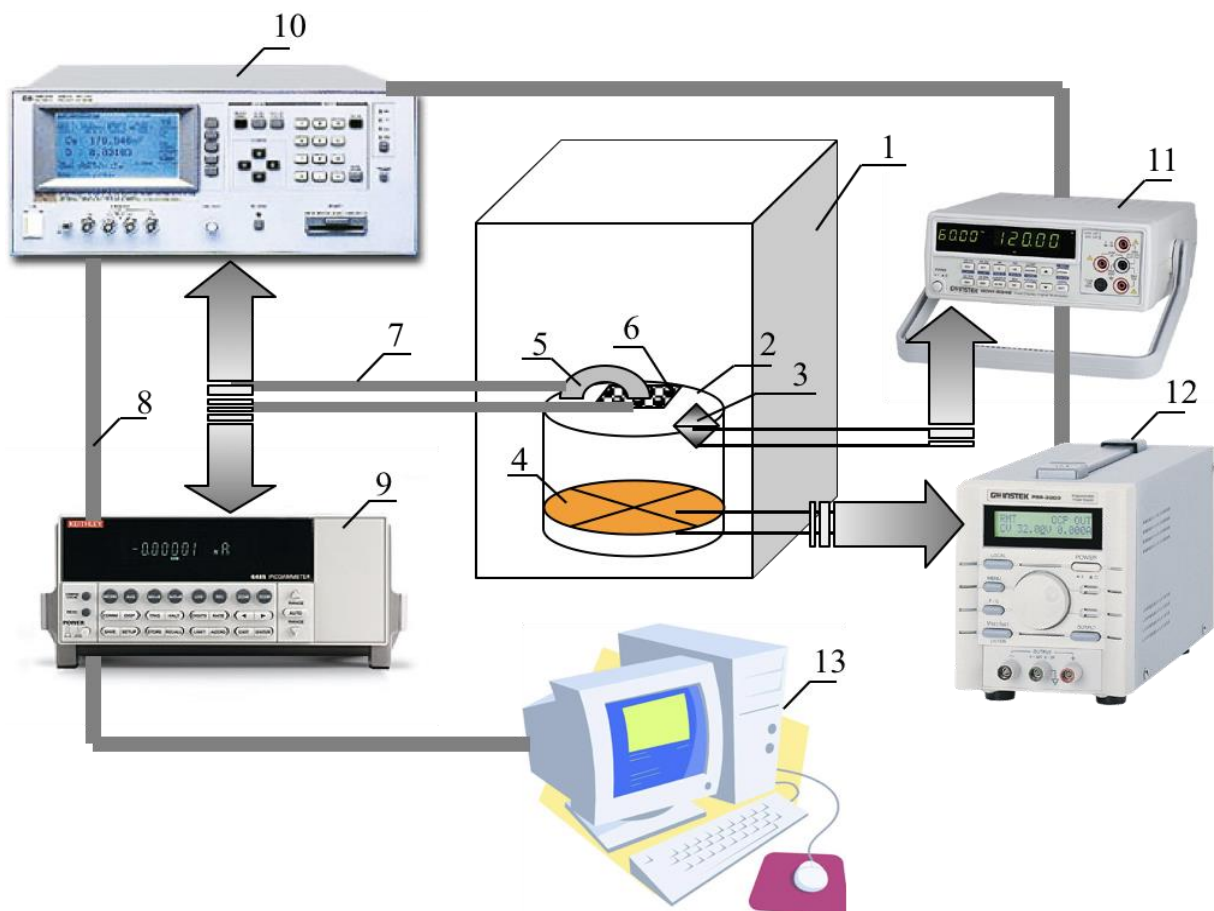


Рисунок 3.1— Експериментальна установка

Зразки

Для отримання поруватої вуглецевої плівки з хорошою адгезією на поверхні оксиду кремнію або на кремнії використовувався специфічний комбінований метод осадження матеріалу в обладнанні магнетронного

осадження Катод 1М, що дозволяє здійснювати розпилення як металів, так і напівпровідникових та діелектричних матеріалів. Загальний вигляд установки Катод-1М та розміщення магнетронних розпилюючих джерел наведено на рис.3.2.



Рисунок 3.2 — Установка Катод 1М

На першому етапі використовувався метод магнетронного ВЧ осадження тонкого аморфного буферного шару кремнію або карбіду кремнію на кремній або оксид кремнію в робочому нейтральному газі (Ar) для отримання хорошої адгезії вуглецевої плівки до підкладки. На підкладку в атмосфері чистого аргону при тиску 0,8 Па і потужності 200 Вт наносився дуже тонкий (кілька нанометрів) адгезійний шар. Після осадження адгезійного шару, потужність розряду знижувалася до 60-80 Вт та вмикалась подача ацетилену, що супроводжувалося підвищенням тиску до 1,0 Па. За таких умов, не відбувалося розпилення кремнію з мішені, а процес осадження визначався, насамперед, дисоціацією молекул ацетилену в плазмі, безпосередньо над поверхнею підложки. Ацетилен часто використовують в технології плазмохімічного осадження з парогазової фази (PECVD) гідрогенізованих аморфних вуглецевих плівок [24].

Такий режим плазмохімічного осадження в ВЧ магнетронному розряді можна класифікувати, як магнетронний PECVD. Збагачений кремнієм адгезійний шар, сприяє міцності інтерфейсу між підкладкою (Si або SiO₂) та, в даному випадку, досить м'якою вуглецевою плівкою. В якості підложки використовувалися пластини кремнію Si (100 нм) та окисленого кремнію Si/SiO₂ з шаром оксиду 200 нм. Для очищення поверхні та поліпшення адгезії, перед процесом нанесення тримач підложки нагрівався до 200 °C.

Таблиця 3.1 — Технологічні параметри осадження плівок a-C:H

Зразок	Робочий газ Ar(50%)+C ₂ H ₂ (50%)	Потужність, Вт.	Час осадження, хв.
K0343	Ar - 15 sccm C ₂ H ₂ +Ar - 8 sccm	41	16
K0351	Ar - 15 sccm C ₂ H ₂ +Ar - 8 sccm	165	8
K0354	Ar - 15 sccm C ₂ H ₂ +Ar - 2 sccm	41	16
K0355	Ar - 15 sccm C ₂ H ₂ +Ar - 2 sccm	165	8
K0349	Ar - 15 sccm C ₂ H ₂ +Ar - 4 sccm	41	16
K0350	Ar - 15 sccm C ₂ H ₂ +Ar - 4 sccm	170	8

Нанесені вуглецеві плівки були піддані термічному відпалу, щоб збільшити електричну провідність. "Графітизація" проводилася шляхом термічного відпалу в атмосфері азоту при температурі до 650 °C. Подальше підвищення температури відпалу призвело до вигорання вуглецю через

наявність залишкового кисню в камері. Результати в цьому розділі стосуються 6 типів вуглецевих плівок, осаджених за різними параметрами, параметри яких представлені в табл. 3.1.

3.2 Структура вуглецевих плівок, синтезованих в атмосфері ацетилену

Для визначення структурних властивостей нанопоруватих вуглецевих плівок, отриманих методом мгнетронного розпилення, використано методи скануючої електронної мікроскопії та рентгенівської рефлектометрії.

3.2.1 Скануюча електронна мікроскопія

На рисунку 3.3 зображено результати скануючої електронної мікроскопії для чотирьох зразків графітизованих плівок осаджених в атмосфері ацетилену та відпалених за температури 650°C.

Для зразка КО343 осадженого протягом 16 хв за потужності 41 Вт і високою концентрацією ацетилену ($C_2H_2 + Ar - 8 \text{ sccm}$) спостерігається висока пористість після відпалу плівки. Також для зразка КО351 осадженого протягом 8 хв за потужності 165 Вт і з такою ж концентрацією ацетилену ($C_2H_2 + Ar - 8 \text{ sccm}$) спостерігається менша пористість після відпалу плівки, але вона є достатньо високою. Аналогічно, як і КО343 для зразка КО354 осадженого протягом 16 хв за потужності 41 Вт, але нижчою концентрацією ацетилену ($C_2H_2 + Ar - 2 \text{ sccm}$) спостерігається досить висока пористість після відпалу плівки. А от для зразка КО355 осадженого протягом 8 хв за потужності 170 Вт

і низькою концентрацією ацетилену ($C_2H_2 + Ar - 2$ sccm) спостерігається менша пористість після відпалу плівки.

Можна зробити висновок, що пористість плівок більша у тих, які відпалювалися за менших потужностей і більших концентраціях ацетилену. Їх структура більш неоднорідна.

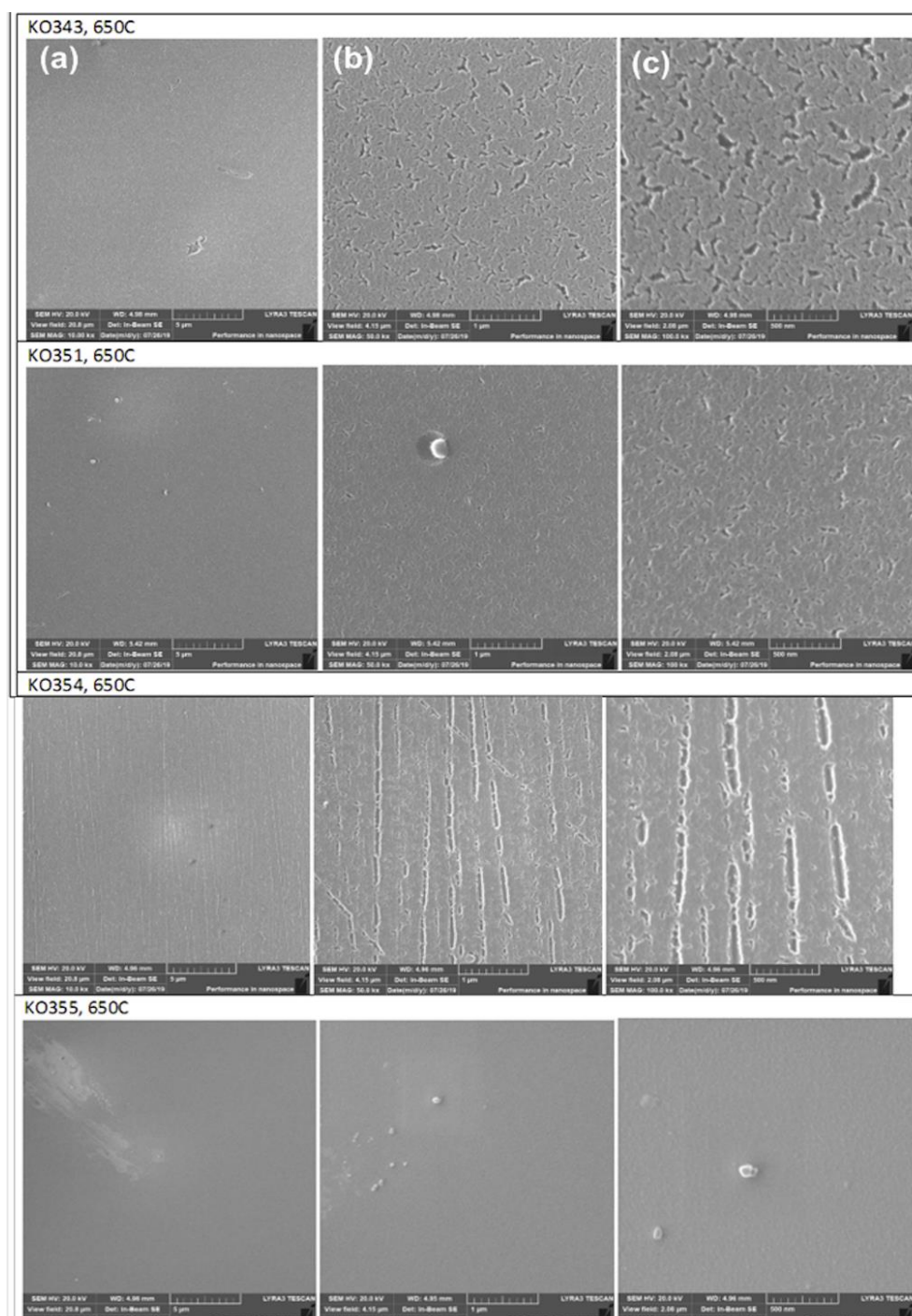


Рисунок 3.3 — Результати скануючої електронної мікроскопії для зразків №343, №351, №354 і №355

3.2.2 Поруватість плівок (метод РР)

Рентгенівська рефлектометрія (РР) - аналітичний метод дослідження тонкошарових структур, поверхонь і границь розділу оснований на ефекті повного зовнішнього відбиття рентгенівського випромінювання.

Інтерференція частково відбитих рентгенівських пучків утворює картину коливань (рис. 3.4), що спостерігається в експериментах по рефлектометрії. Використовуючи графік відбивної здатності можна визначити параметри шару, такі як товщина, щільність, шорсткість границі розділу та поверхні, незалежно від структури шару (монокристалічної, полікристалічної чи аморфної).

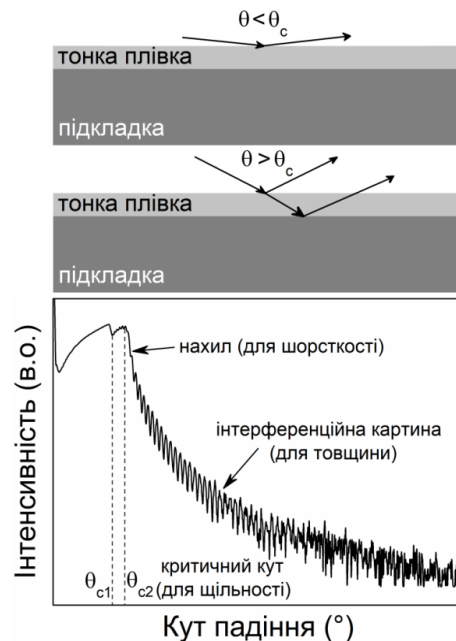


Рисунок 3.4 — Принцип методу рентгенівської рефлектометрії та приклад результуючої інтерференційної картини[27]

На рисунках 3.5 - 3.8 показано залежність інтенсивності рентгенівської рефракції від кута падіння для вихідного та відпаленого при температурі 650 °C зразків(чотири зразки). Критичні кути для кремнієвої підкладки та вуглецевої плівки, для обох зразків, визначалися по відповідній інтерференцій картині. На отриманих дифракційних картинах не спостерігаються піки дифракції, що свідчить про аморфну структуру плівок.

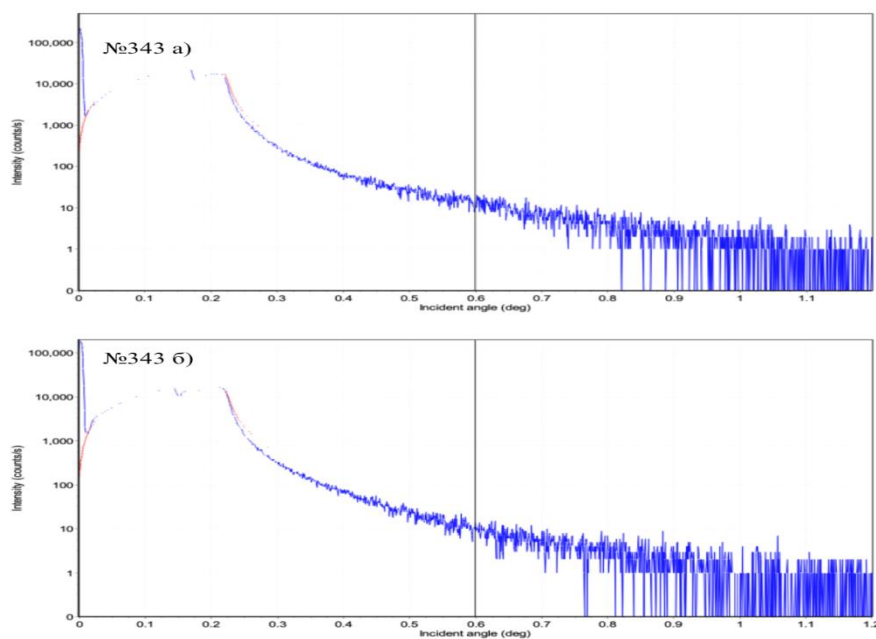


Рисунок 3.5 — Інтерференційна картина отримана методом РР для зразка №343 до - а), та після - б) відпалу ($650\text{ }^{\circ}\text{C}$, 5 хв)

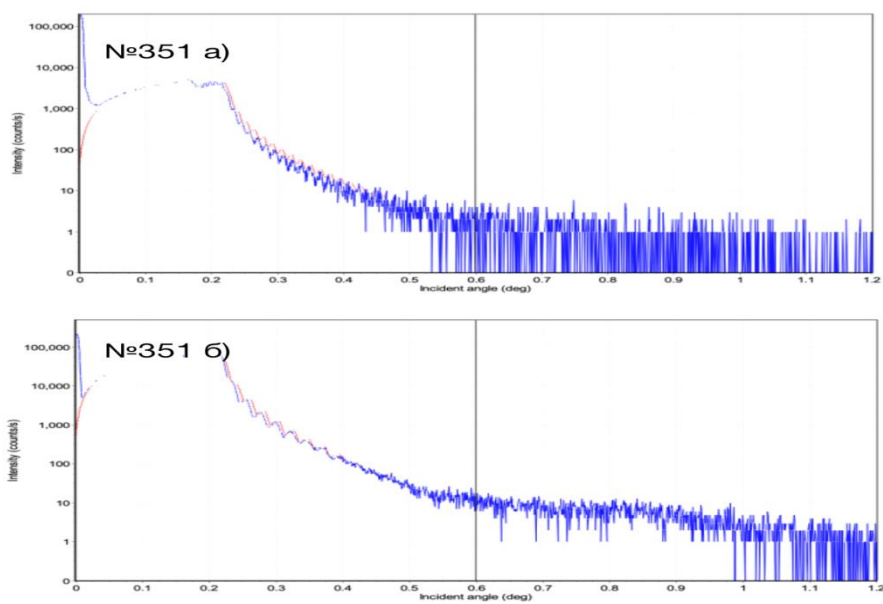


Рисунок 3.6 — Інтерференційна картина отримана методом РР для зразка №351 до - а), та після - б) відпалу ($650\text{ }^{\circ}\text{C}$, 5 хв)

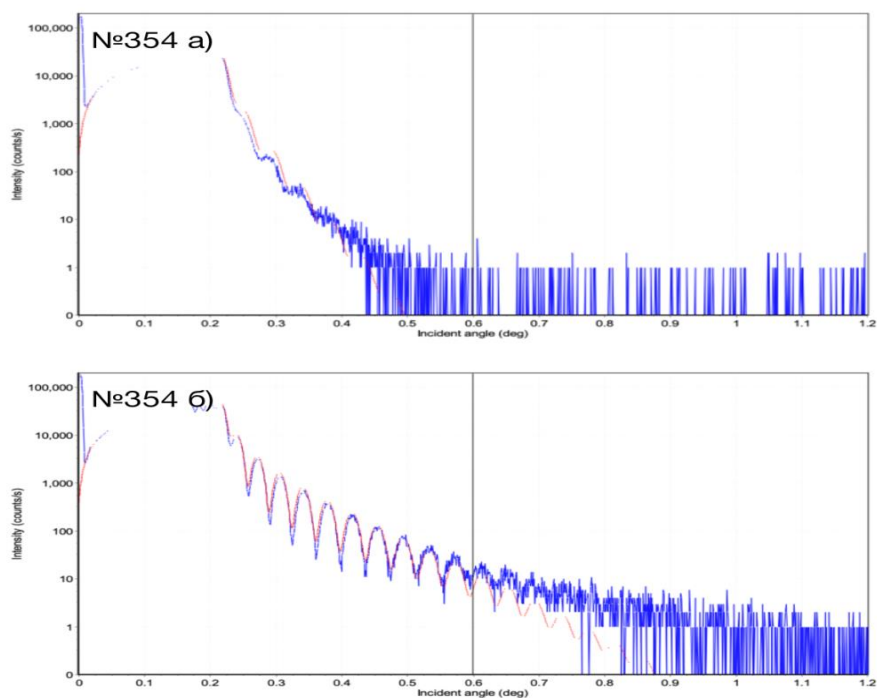


Рисунок 3.7 — Інтерференційна картина отримана методом РР для зразка №354 до - а), та після - б) відпалу (650 °С, 5 хв)

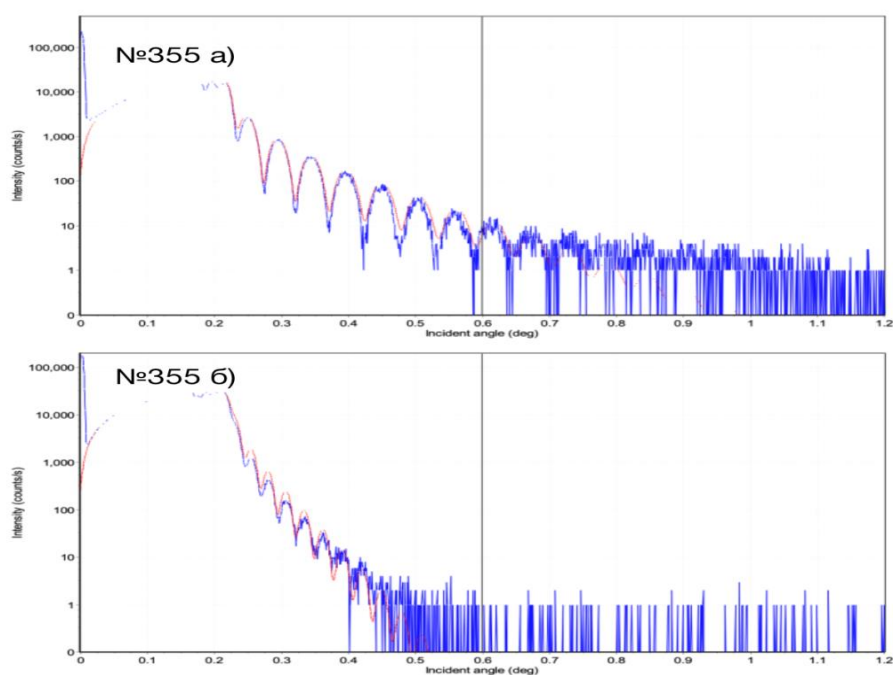


Рисунок 3.8 — Інтерференційна картина отримана методом РР для зразка №355 до - а), та після - б) відпалу (650 °С, 5 хв)

Використовуючи значення товщини плівки, можна встановити щільність вуглецевої плівки перед відпалом. Дані наведені у таблиці 3.2 свідчать про те, що щільність вихідних зразків є досить низькою (в межах від 1,01 до 1,41 г/см³) та дещо зростає після відпалу при температурі 650 °C (до 1,48 г/см³). Крім того, відпал сприяє збільшенню шорсткості поверхні вуглецевих плівок, а також помітному зменшенню товщини, що пов'язано з частковим вигоранням плівки через наявність в камері залишкового кисню.

Порівнюючи значення щільності вуглецевих плівок з відповідним значенням для тетраедрального аморфного вуглецю (ta-C: 3,26 г/см³ [12], [13]) та графіту (2,26 г/см³ [12]) можна оцінити пористість плівок $\Phi(\%)$ з рівняння (3.1):

$$\Phi(\%) = [1 - (\rho_m/\rho_c)] * 100\% \quad (3.1)$$

де ρ_c - щільність опорного матеріалу.

Пористість вихідних зразків оцінювалась із використанням тетраедрального аморфного вуглецю у якості опорного матеріалу, для відпалених зразків використовувалося значення щільності графіту. Дивлячись на результати, що наведені в таблиці 3.2, пористість вихідних зразків сягає значення приблизно 57-59%, пористість відпалених зразків знижується приблизно на 5-20%, однак залишається досить високою.

Якщо ми будемо порівнювати щільність нашого матеріалу із щільністю діаманта 3,515 г/см³, як це було зроблено в роботі [51] і стверджувалось, щобули отримані вуглецеві плівки з рекордною пористістю, то ми отримаємо значення, що показані в таб. 3.2 в дужках. Порівнюючи отримані значення пористості із значеннями, зазначеними в роботі [51] (від 40 до 64%) можна зробити висновок, що в нашому випадку ми отримали плівки із значно вищою пористістю (від 57 до 71 %), ніж повідомлялось.

Таблиця 3.2 — Параметри пористих вуглецевих плівок, отриманих методом РР до і після відпалу в азоті за температури 650 С протягом 5 хвилин

зразок	густина шару, г/см ³	товщина шару, нм	шероховатість підкладка- шар, нм	шероховатість шар – повітря, нм	Пористість плівки, (%)
343	1.36	~ 400	0.6	4.5	58 (61)
343 + 650C	1.01	не визначено	0.8	4.2	55 (71)
351	1.36	260.0	1.4	3.5	58 (61)
351 +650C	1.25	173	2.0	4.0	45 (64)
354	1.33	137.5	4.0	3.7	59 (62)
354 +650C	1.08	87.0	4.0	4.5	52 (69)
355	1.41	105.0	2.3	1.8	57 (60)
355+650 C	1.48	74.6	1.8	1.4	35 (57)

3.3 Хімічний склад вуглецевих плівок досліджений методом ІЧ спектроскопії

Інформація про знайдені частотах нормальних коливань атомів дозволяє визначити хімічний склад речовини і зарядовий стан атомів, а інтенсивність коливань - кількісний склад.

ІЧ спектри вуглецевих плівок було отримано із використанням спектрометра Bruker Vertex 70 V.

На рис. 3.9. а) - d) наведено спектри ІЧ для вихідних та відпалених чотирьох зразків №343, №351, №354 та №355 пористих графітізованих плівок. Спектри вихідних зразків характеризуються мультиплетом адсорбції в діапазоні $2750-3000\text{ см}^{-1}$, обумовленим коливальними модами зв'язків $\text{C}(\text{sp}^3)\text{--H}$ [34].

Термічний відпал при 650°C призводить до послаблення ліній пов'язаних з адсорбованими групами Н- та ОН-. Також, з рисунка видно, що з'являється яркий пік з максимумом на 1600 см^{-1} , що означає, що утворюються подвійні вуглецеві зв'язки.

Також після відпалу з'явилися смуги в діапазоні від 1000 см^{-1} до 1500 см^{-1} , їх можна віднести до розосереджених епоксидних C-O-C (1280 см^{-1}) та алкоксильних C-O-C груп (1050 см^{-1}). Після високотемпературного відпалу на спектрах ІЧ можна побачити сильне поглинання в діапазоні від 2000 см^{-1} до 3000 см^{-1} .

Присутність деякої кількості кисневмісних груп на поверхні після відпалу плівок, пояснюється окисненням через знаходження залишкового кисню в печі.

Отже, результатами термічного відпалу є дегідрування плівки та перетворення sp^3 гібридизованого аморфного вуглецю у sp^2 гібридизовану вуглецеву структурну сітку.

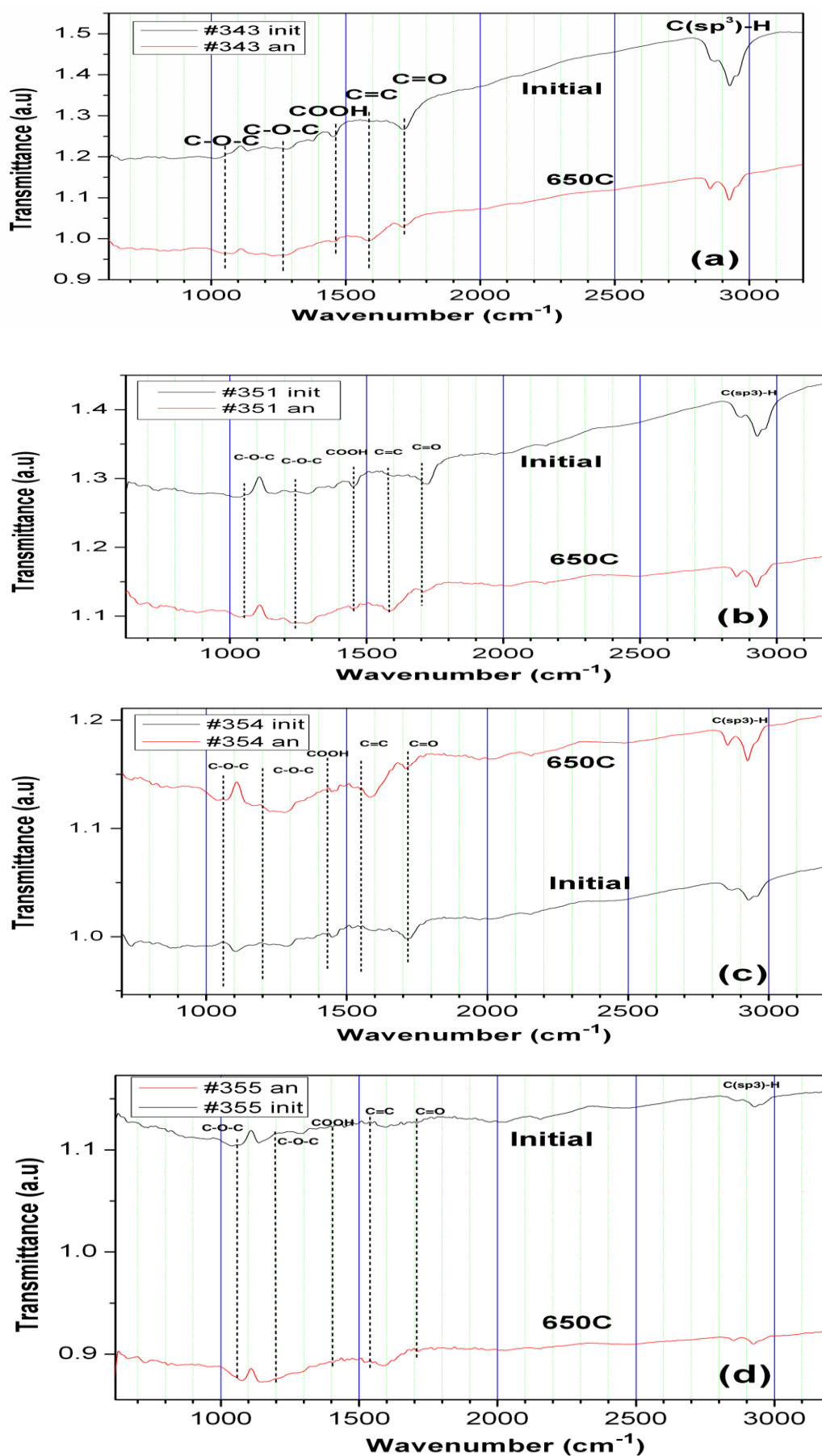


Рисунок 3.9 а) - d) — ІЧ спектри для зразків №343, №351, №354, №355 до та після відпалу, відповідно

3.4 Електрофізичні властивості вуглецевих плівок, синтезованих в атмосфері ацетилену

Електрофізичні властивості тонких плівок досліджувались у двох режимах: на постійному струмі та на змінному струмі. На постійному струмі досліджувалися температурні залежності зразків, а на змінному струмі – частотні залежності та імпедансна спектроскопія.

3.4.1 На постійному струмі

Для визначення питомого опору отриманих плівок були використаний чотирьох зондовий метод, який не потребує осадження металічних контактів на поверхню матеріалу і який не залежить від опору контакту, і метод довгої лінії, який дозволяє розділити питомий опір плівки, ρ , від опору контакту R_C [7].

Вимірювання проводились на вимірювачі параметрів напівпровідників Agilent 4156C (США). Поверхневий опір, R_{sh} , для тонкої плівки товщиною d в одиницях Ом \times м в чотирьох зондовому методі визначався за формулою (3.2):

$$R_{sh} = \frac{\rho}{d} = \left(\frac{\pi}{\ln 2} \right) \times \left(\frac{V}{I} \right) \quad (3.2)$$

де V – напруга, яка вимірюється між контактами 2 і 3, I – струм, який встановлюється між контактами 1 і 4 (дивись рис.2.6).

Питомий опір досліджуваних структур представлений на рисунку 3.10. Видно, питомий опір мінімальний для матеріалу, що був отриманий за більшої концентрації ацетилену (зразки КО343, КО351). Крім того, більша потужність ВЧ висаджування призводить до більшого питомого опору (зразки КО355, КО350, КО351).

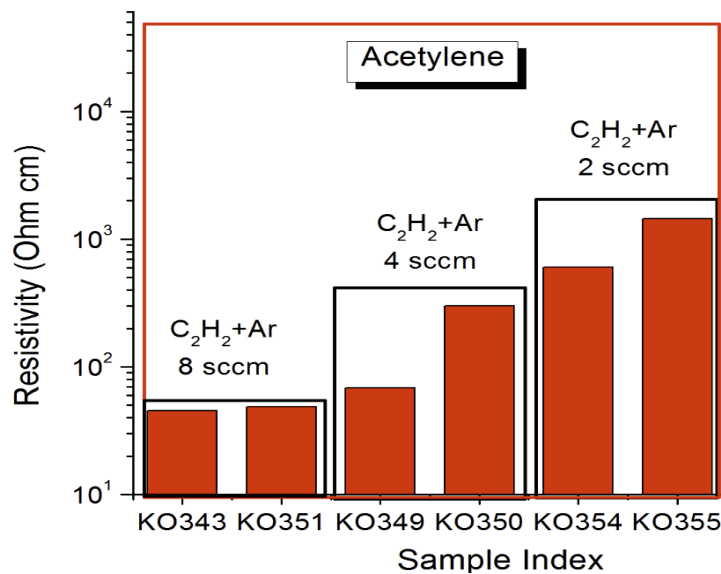


Рисунок 3.10 — Питомий опір досліджуваних зразків в залежності від потоку вцетилену у робочий суміші

Для вимірювання ВАХ зразків, питомого та поверхневого опору плівок, а також часових залежностей струму використовувався напівпровідниковий аналізатор параметрів Agilent 4156С, що забезпечує точність до 100 фА. Для вимірювання провідності на змінному сигналі (до 1 МГц) використовувалася прецизійний вимірювач ємності та імпедансу Agilent 4284А. На рис. 3.11 представлена подвійна логарифмічна залежність струму від напруги за різних температур для зразка КО343. Лінійність такої ВАХ свідчить про те, що закон струму від напруги має ступеневу залежність ($I = AV^N$). Нахил такої залежності визначає ступень N . У нашому випадку для усіх температур вимірювання значення $N=1$, тобто ми маємо омичний закон провідності для усіх вимірюваних температур і усіх зразків (рис. 3.12).

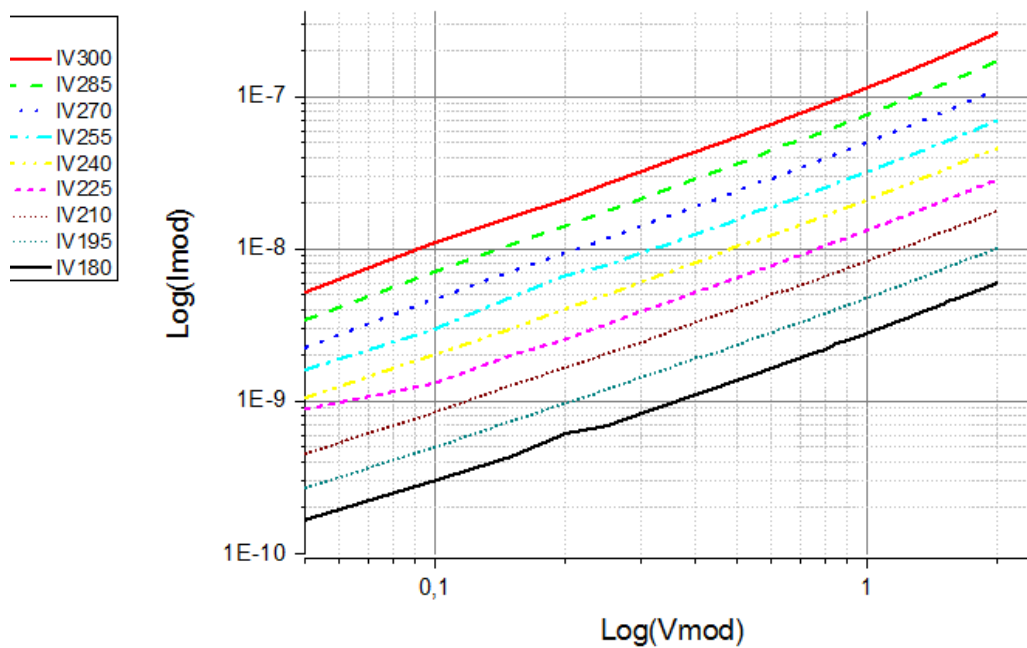


Рисунок 3.11 — ВАХ зразка №343 в діапазоні температур від 180K до 300K

Для з'ясування механізму провідності у наших плівках були побудовані залежності провідності від температури і виміряні залежності провідності від частоти.

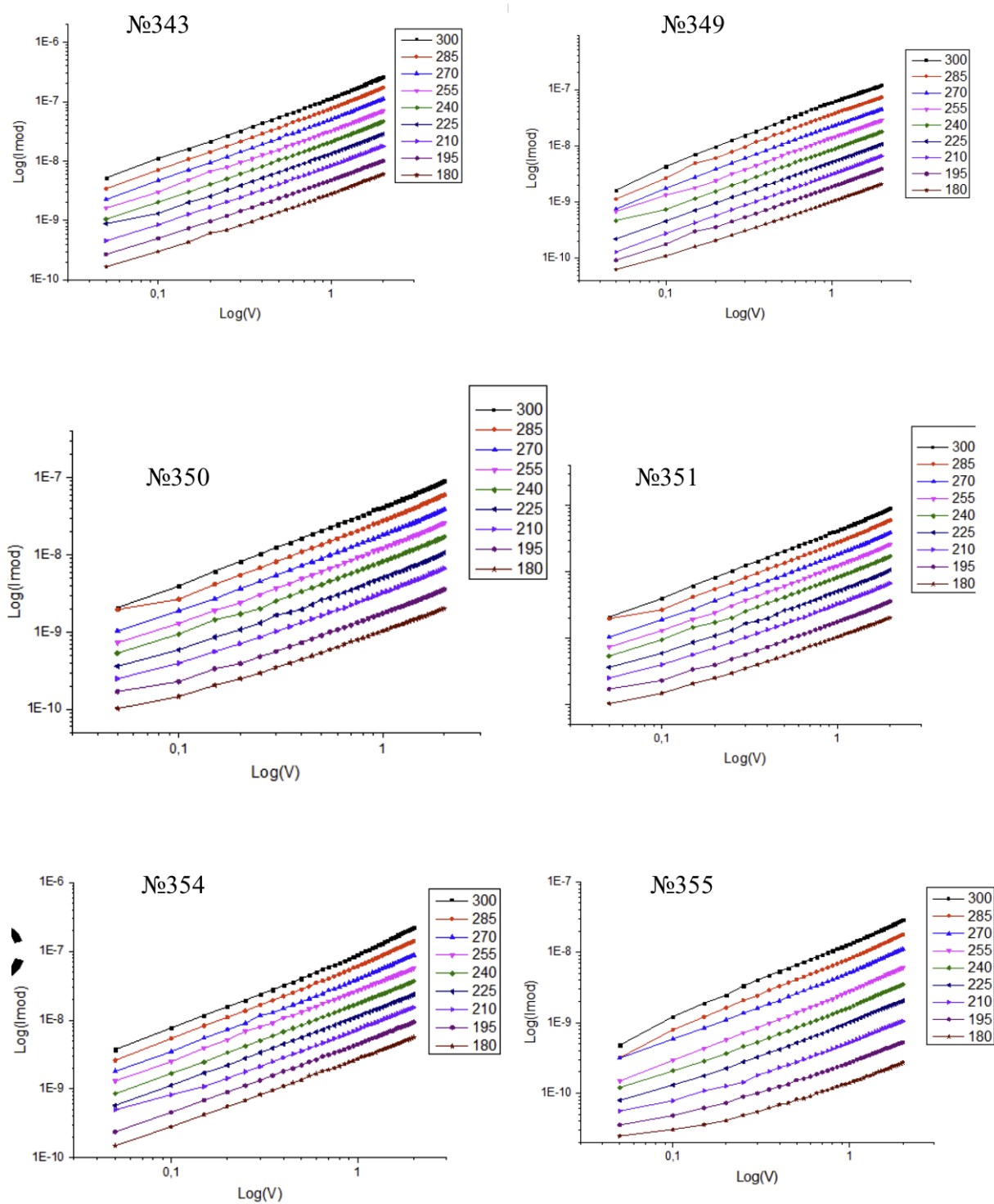


Рисунок 3.12 — ВАХ 6 зразків виміряних в діапазоні температур від 180К до 300К

Залежність провідності від температури

Для з'ясування особливостей електронного транспорту були проведені дослідження температурних залежностей провідності тонких плівок. На рисунку 3.13 наведено графік залежності провідності від температури побудовні в координатах Мотта.

Представивши результати вимірювань електропровідності у вигляді графіку з координатами $\ln((\sigma T)^{\frac{1}{2}}) \sim f(T^{-\frac{1}{4}})$ отримали змогу визначити значення σ_0 та T_0 у формулах Мотта [43, 44]:

$$\sigma = \frac{A}{T^{1/2}} \exp \left[- \left(\frac{T_0}{T} \right)^{1/4} \right]$$

R – середня довжина стрибка при Моттівській провідності, яка, згідно з [40-41], визначається формулою (3.4):

$$R = \frac{3}{8} \alpha \left(\frac{T_0}{T} \right)^{1/4} \quad (3.4)$$

Де a – радіус локалізації. Для аморфних напівпровідників $8A$. Концентрація пасток знаходиться з рівняння (3.5):

$$N = \frac{3}{2\pi R^3} \quad (3.5)$$

Враховуючи, що у випадку стрибкової провідності зі змінною довжиною стрибка повинні виконуватися співвідношення $\epsilon \gg kT$ і $\alpha R \gg 1$, можна підтвердити раніше зроблені висновки є вірними.

Рисунок 3.13 свідчить, що температурні залежності струму всіх зразків лінійізуються у координатах Мотта, тобто графітізовані поруваті плівки виявляють стрибкову провідність по станам, локалізованим біля рівня Фермі.

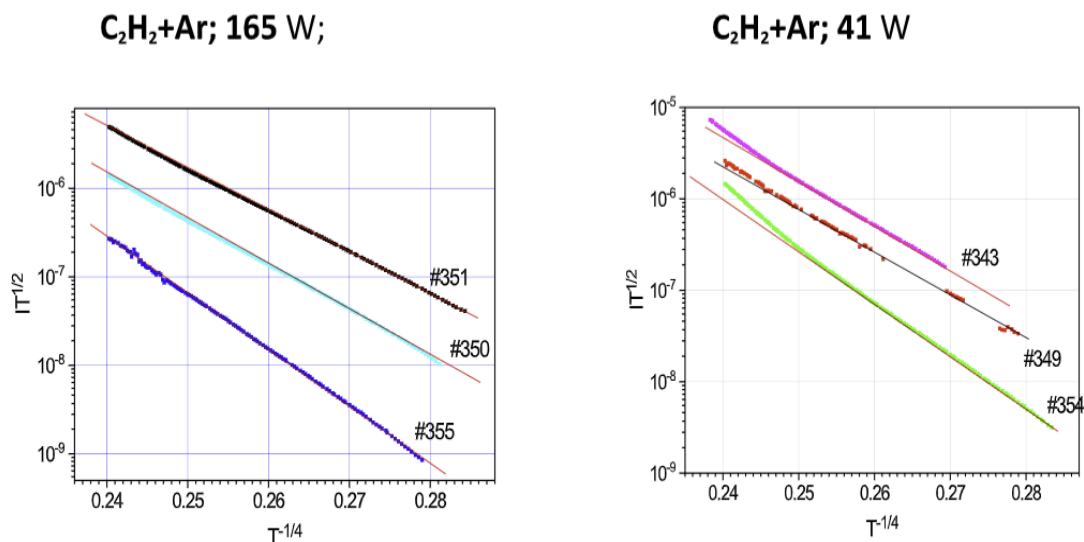


Рисунок 3.13 — Залежність провідності від температури

Треба відмітити, що плівки, які були отримані за збільшеною потужністю більш однорідні і залежність Мотта спостерігається в усьому досліджуваному діапазоні температури, тоді як у випадку малих потужностей спостерігається відхилення від закону Мотта за кімнатних температур і вище. В таблиці 3.3 представлені параметри пасток заряду, які були розраховані за допомогою виразів (3.4) та (3.5), і питомий опір, визначений чотирьох зондовим методом. Із отриманих результатів можна зробити наступні висновки. Збільшення концентрації ацетилену призводить до збільшення провідності, що пов'язано із збільшенням концентрації локальних пасток і зменшенням довжини стрибка. Це може бути викликано з більшим формуванням графітових включень (тобто sp^2 гібридизованих ділянок) під час відпалу плівок більш насичених аморфним вуглецем.

Таблиця 3.3 — Концентрація пасток заряду, N , довжина стрибка - r , та питомий опір досліджуваних зразків

Sample	Regime	P (W)	D (g/cm ³)	N (cm ⁻³)	r (nm)	ρ (Ohm×cm)
#351	C ₂ H ₂ +Ar - 8 sccm	165	1.25	1.43x10 ¹⁸	11.8	48.7
#343	C ₂ H ₂ +Ar - 8 sccm	41	1.01	1.18x10 ¹⁸	12.0	45.1
#350	C ₂ H ₂ +Ar - 4 sccm	170		1.08x10 ¹⁸	12.5	300.9
#349	C ₂ H ₂ +Ar - 4 sccm	41		1.19x10 ¹⁸	12.0	68.5
#355	C ₂ H ₂ +Ar - 2 sccm	165	1.48	4.05x10 ¹⁷	15.8	1445.7
#354	C ₂ H ₂ +Ar - 2 sccm	41	1.08	5.74x10 ¹⁷	14.8	604

3.4.2 На змінному струмі

Як відомо, вимірювання частотної залежності провідності, $\sigma(\omega)$, дозволяють отримати інформацію про особливості механізму переносу носіїв заряду.

Для багатьох неупорядкованих матеріалів (таких, як аморфні і леговані напівпровідники, напівпровідникові скла, провідні полімери, гранульовані провідники і т. п.) частотна залежність дійсної частини провідності $\sigma_1(\omega) = \text{Re}(\sigma)$ має вигляд

$$\sigma_1(\omega) = C\omega^s \quad (3.6)$$

де C , s - постійні; як правило, $0 < s < 1$. Універсальність (3.6) ускладнює отримання інформації про конкретні особливості механізму перенесення. З цієї причини дослідження відхилень від універсальності і знаходження їх зв'язку зі

структурними особливостями матеріалу і з особливостями перенесення грають важливу роль.

Степенева частотна залежність (3.6) вказує на стрибковий характер транспорту, причому така залежність часто пов'язується зі стрибками електронів по локалізованим станам за участю фононів (релаксаційна провідність). Частотна залежність дійсної частини провідності, близька до лінійної, виходить при низьких частотах і в теорії низькотемпературної безфононної (резонансної) стрибкової провідності при обліку кулонівських кореляцій локалізованих носіїв [44]. Теорія безфононного провідності пророкує перехід від лінійної частотної залежності (з $s \approx 1$) до залежності, близькою до квадратичної (з $s \approx 2$ [40]) в області частот $\sim \omega_{cr}$, при яких $\sim \omega$ стає порядку енергії кулонівського взаємодії між електронами всередині резонансних пар. Частотні залежності досліджувались для зразків у частотному діапазоні 10^2 Гц – 10^6 Гц та в діапазоні температур від 180К до 300К. Зі збільшенням частоти провідність зразків зростає. Варто відмітити, що частотна залежність має два діапазони $10^2 \div 10^3$ Гц та $10^4 \div 10^6$ Гц, в яких її можна представити у вигляді $G=G_0 + A\omega^s$, що відповідає стрибковій провідності.

Для кожного зразка був визначений кут нахилу на двох ділянках, перша ділянка $10^2 \div 10^4$ Гц та друга ділянка $10^5 \div 10^6$ Гц. Для всіх зразків кут нахилу на першій ділянці менший, ніж на другій.

Розглянемо випадок для №343. При частотах від 100 до 1000 Гц кут нахилу на графіку дуже низький і можна вважати, що провідність не змінюється від частоти. А починаючи з 10 кГц на графіку спостерігається ступенева залежність провідності від частоти, при тому $s=0,69$.

Для зразків №349 та №354, які, як і зразок №343, були отримані за низької потужності проте за більш низької концентрації ацетилену, спостерігається зменшення кута нахилу (0,68 та 0,58 відповідно). Ці зразки є менш поруваті, мають меншу провідність, тобто меншу концентрацію включень sp^2 звязків.

Виходячи з експериментальних даних, на рисунку 3.15 для зразків №349, №351, №354 зміна кута нахилу графіків при зростанні частоти, починаючи від 1000 Гц, свідчить про те, що для цих зразків змінюється механізм провідності (дивись рис.3.14).

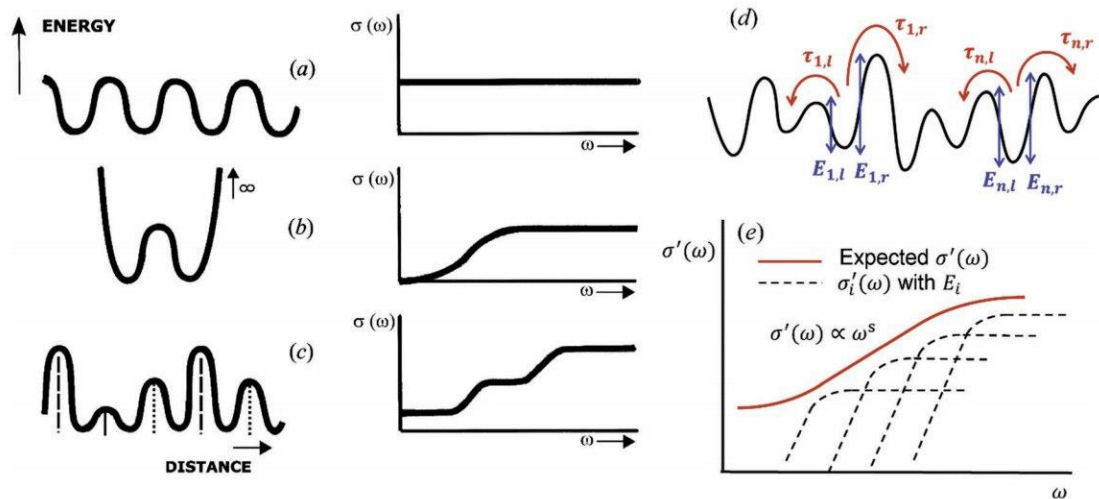


Рисунок 3.14 — Частотна залежність стрибкової провідності для різних профілів потенціальної енергії: (a) періодична енергія постійної активації, (b) окрема двоярусна свердловина та (c) потенційний профіль з трьома різними енергіями активації, модифікованими та переробленими з посилання. 21. (d) добре розподілений потенціал, запропонований у цій роботі, та (e) очікуваний профіль електропровідності з потенційним профілем енергії (d). Позначення l і r в (d) представляють стрибковий напрямок і 1, а n позначають ділянки ґрат

Аналізуючи данні, які представлені на рис. 3.14, можна зробити висновок, що на малих частотах реалізується стрибковий механізм провідності з єдиною енергією активації, тоді як за частоти вимірювання, більшої за 1 кГц реалізується механізм Мотта – стрибкова провідність із змінною довжиною стрибка біля рівня Фермі. Параметр S в моделі Мотта визначається наступним виразом (3.7) :

$$s = 1 - \frac{4}{\ln\left(\frac{v_{\text{фон}}}{\omega}\right)} \quad (3.7)$$

Таким чином, зменшення S за однакової частоти вимірювання ω призводить до збільшення фононої частоти $\nu_{\text{фон}}$, тобто збільшення сили зв'язку. Це корелює із зменшенням пористості із зменшенням концентрації ацетилену.

При збільшенні потужності також пористість зменшується, матеріал стає більш однорідним і за малих концентрацій ацетилену і кімнатній температурі спостерігається однакова залежність провідності від частоти в усьому досліджуваному діапазоні частот. При чому провідність матеріалу зменшується, що вказує на збільшення фази sp^3 вуглецю.

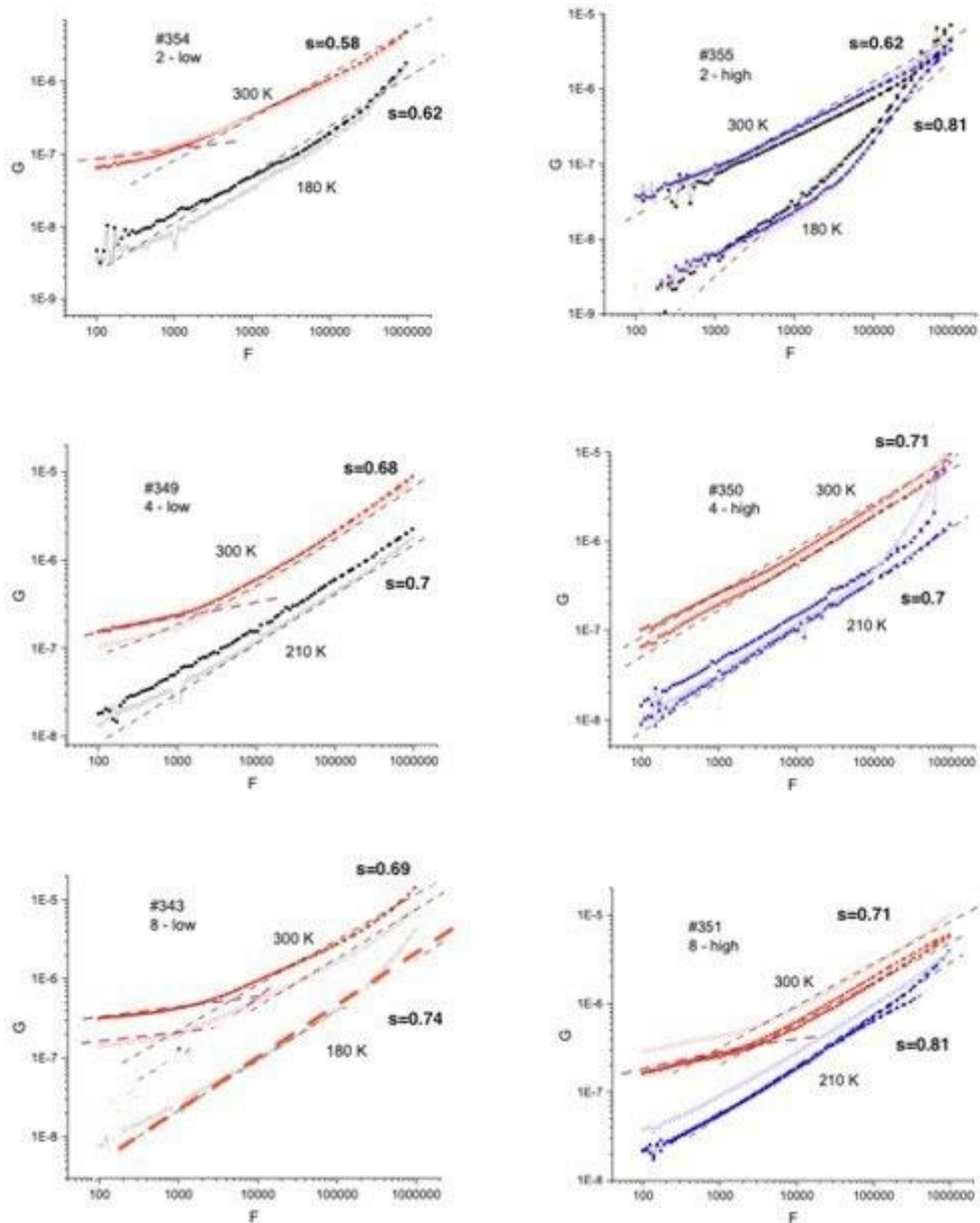


Рисунок 3.15 — Частотні залежності для зразків №343, №349, №351, №354 та №355 виміряних для діапазону температур починаючи з 180K до 300K

Імпедансна спектроскопія

Вимірювання імпедансу $\hat{Z} = Z' - jZ''$ тонких плівок в діапазоні частот $f = 100\text{Гц} - 1\text{МГц}$ проводилися в діапазоні температур від кімнатної 300K до 180K.

В результаті дослідження електропровідності плівок на змінному струмі було виявлено, що відпал в інертному середовищі за температури 650 °C призводить до зміни величин як дійсної, так і уявної частин їх імпедансу, однак

частотні залежності $Z'(f)$ і $Z''(f)$ мають схожий вигляд для всіх зразків №343-№355 і можуть бути промодельовані однієї і тієї ж еквівалентною схемою (ЕС) заміщення, що включає послідовно з'єднані резистор $R1$ і контур $R2$ -CPE, в якому резистор $R2$ і елемент постійної фази включені паралельно.

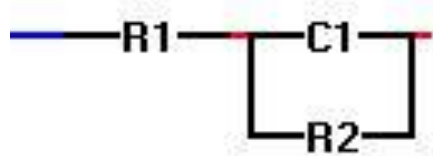


Рисунок 3.16 — Еквівалентна схема заміщення, що включає послідовно з'єднані резистор $R1$ і контур $R2$ -CPE, в якому $R2$ і $C1$ включені паралельно

Залежності $Z'(f)$ і $Z''(f)$ для зразків №343-№355 і результати їх апроксимації показані на рис 3.17. Як видно, на графіках і $Z'(f)$, і $Z''(f)$ можна виділити низькочастотні ділянки, на яких спостерігається слабка залежність як дійсної, так і уявної частин імпедансу від частоти змінного струму. У високочастотній області відбувається спад величини Z' , який супроводжується зростанням уявної частини імпедансу Z'' на кривій $Z''(f)$.

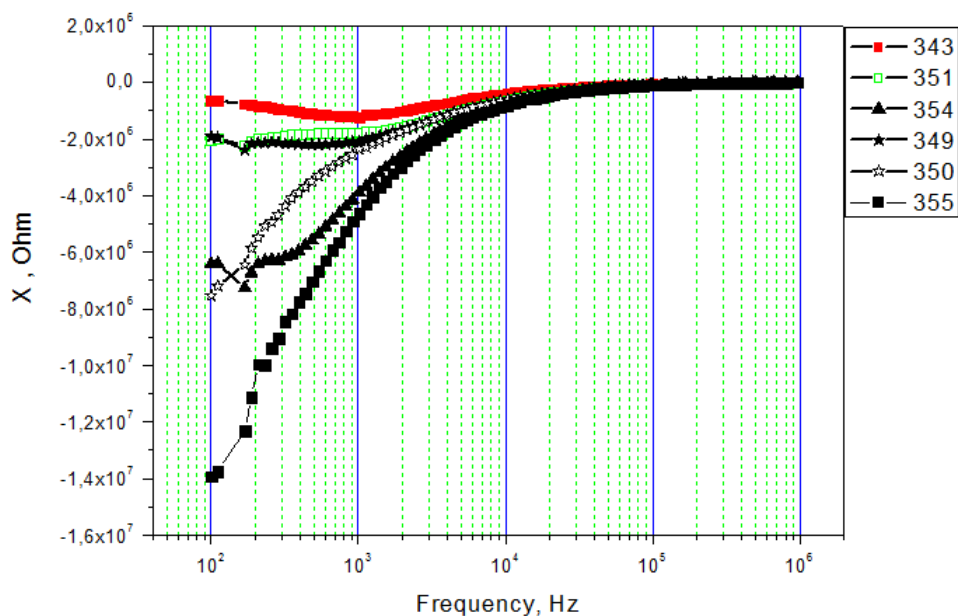


Рисунок 3.17 — Залежність реактивної складової опору від частоти при кімнатній температурі для зразків №343-№355

На рисунку 3.18 зображено залежність активної складової від модуля реактивної складової опору для зразків №350, №351 та №355 за температури 300К. Для цих зразків можна побачити прояв напівкола. Натомість на рисунку 3.19 для зразків №350, №351 та №355 напівколо не спостерігається.

З рисунка 3.20 можна зробити висновок, що в залежностях Найквіста ті зразки, що були отримані за низької потужності(41Вт) показують напівколо. Для зразків, отриманих за збільшеною потужністю напівкола майже не спостерігаються. Тобто більш поруваті зразки можуть біти описані паралельним з'єднанням ємності і опору з параметрами, які дають максимум на діаграмі Найквіста за малих частот. Також екстремум спостерігається на залежності реактивної складової від частоти. Все це вказує, що на низьких частотах у пористих зразках спрацьовує механізм Дебая - стрибки носіїв між двома положеннями відділеними потенціальним бар'єром. Стрибки носія заряду між цими положеннями характеризуються часом релаксації, який дорівнює $\tau = R_2C_1$. Його можна визначити із положення максимуму півкола: $\omega_{\text{макс}}=1/\tau$ і таким чином визначити ємність структури (див. табл.. 3.4). Таким чином можна зробити висновок, що поруваті плівки виявляють ємнісні характеристики на низьких частотах, що може бути пов'язано із значними розмірами графітових включень у вуглецевий матеріал і може бути використано для імпедансних газових сенсорів.

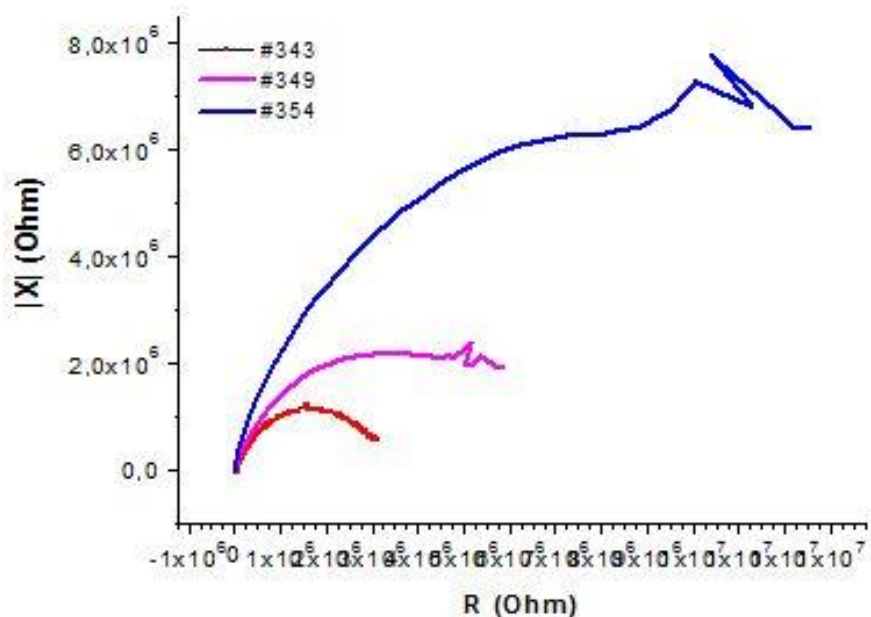


Рисунок 3.18 — Залежність активної складової від модуля реактивної складової опору для зразків №343, №349 та №354

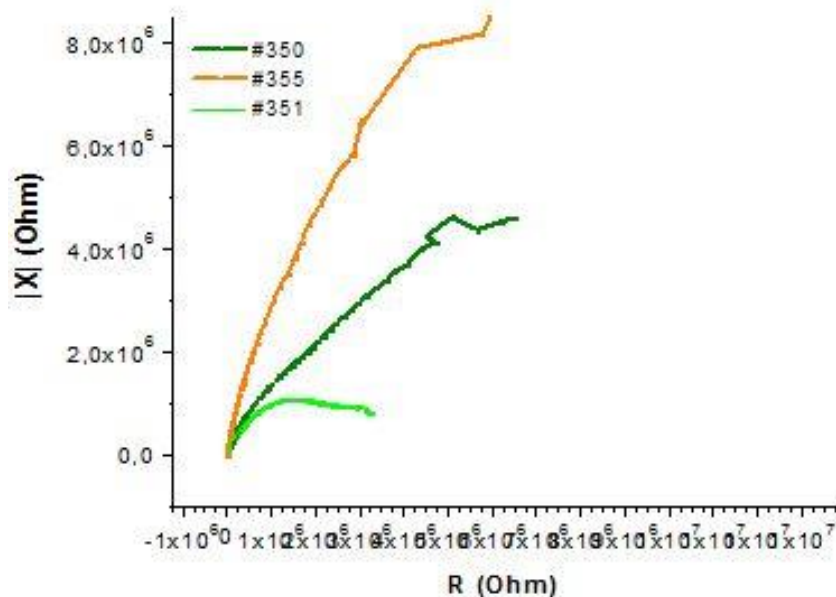


Рисунок 3.19 — Залежність активної складової від модуля реактивної складової опору для зразків №350, №351 та №355

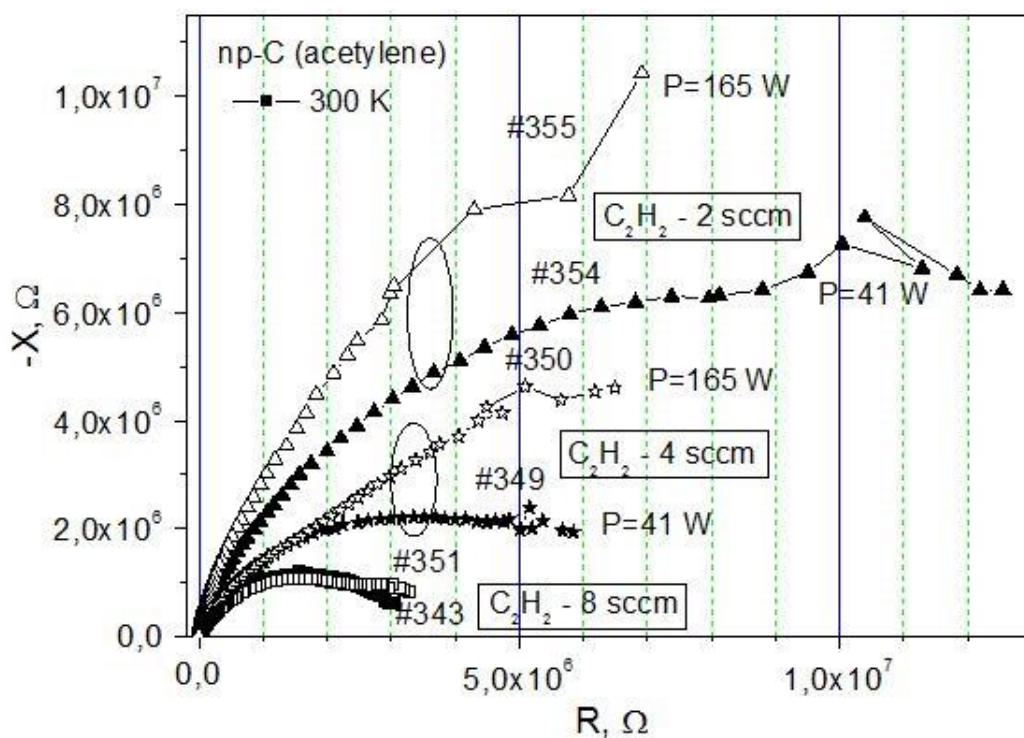


Рисунок 3.20 — Залежність активної складової реактивної складової опору для 6 зразків №343 - №355

Таблиця 3.4 — Результати моделювання для зразків №343, 349, 354 за температури 300 К

	343_(300)	349_(300)	354_(300)
R2, Ом	3E+06	6,6E+06	1,5E+07
Fmax, Гц	1000	650	200
ω , Гц	6,28E+03	4,08E+03	1,26E+03
τ , сек	1,59E-04	2,45E-04	7,96E-04
C, Ф	5,31E-11	3,71E-11	5,31E-11

ВИСНОВКИ ДО ІІІ-ГО РОЗДІЛУ

Наноструктуровані вуглецьвмісні матеріали являють собою складні гетерогенні об'єкти з малими характеристичними розмірами фрагментів. Проте різні методи аналізу їх поверхневого шару, такі як растрова електронна мікроскопія, рентгенівська спектроскопія, Раманівська спектроскопія та атомно-силова мікроскопія не дають змоги всебічного аналізу даних об'єктів. Це обумовлено тим, що топографічне дослідження гетерогенних матеріалів, як правило, не дозволяє однозначно ідентифікувати різні компоненти матеріалу, а методи компонентного аналізу, на жаль, не дають змогу аналізувати геометрію поверхні. В той же час електрофізичні методи дослідження дозволяють з'ясувати механізми провідності таких матеріалів і визначити наявність неоднорідності провідності в них.

1. Встановлено, що структура зразків до відпалу є аморфною з переважною sp^3 гібридизацією вуглецевих зв'язків. Морфологія вихідних зразків характеризується високою пористістю (близько 59%), а електропровідність є досить низькою – порядку $10^8 \text{ Ом} \times \text{см}$.

2. Показано, що наступний відпал плівок в атмосфері азоту за температури 650°C дозволяє графітізувати плівки вуглецю із зменшенням його поверхневої шорсткості і щільності, проте поруватість плівок залишається значною і дорівнює **50%**, причому питомий опір зменшувався від 1×10^8 до $40 \text{ Ом} \times \text{см}$, що дозволяє пропанувати отриманий поруватий графітізований вуглець для подальших досліджень його в якості резистивного газового хімічного сенсора

3. Виявлено, що механізм провідності для тонких вуглецевих плівок – відбувається за законом Мотта. Отже, графітізовані поруваті плівки виявляють стрибоку провідність по станам, локалізованим біля рівня Фермі. Треба відмітити, що плівки, які були отримані за збільшеною потужністю більш однорідні і залежність Мотта спостерігається в усьому досліджуваному

діапазоні температури, тоді як у випадку малих потужностей спостерігається відхилення від закону Мотта за кімнатних температур і вище.

4. Збільшення концентрації ацетилену призводить до збільшення провідності, що пов'язано із збільшенням концентрації локальних пасток і зменшенням довжини стрибка. Це може бути викликано з більшим формуванням графітових включень (тобто sp^2 гібридизованих ділянок) під час відпалу плівок більш насичених аморфним вуглецем.

5. Із дослідження імпедансної спектроскопії можна зробити висновок, що поруваті плівки виявляють ємнісні характеристики на низьких частотах, що може бути пов'язано із значними розмірами графітових включень у вуглецевий матеріал і може бути використано для імпедансних газових сенсорів.

ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

В даній роботі було поставлено за мету дослідити структурні, хімічні та електрофізичні властивості вуглецевих плівок.

Результати основних етапів дослідження:

1. Проведено дослідження за допомогою скануючої електронної мікроскопії та виявлено, що плівки, які осаджувалися за меншої потужності і більшої концентрації ацетилену мають більшу пористість, ніж плівки, які осаджувалися за більшої потужності, але меншої концентрації ацетилену. За допомогою методу рентгенівської рефрактометрії досліджено, що пористість плівок після відпалу за температури 650 °C складає 59%, що порівняно із результатами в роботі [51] є достатньо високою.

2. Фізико-хімічні властивості було досліджено за допомогою методу ІЧ спектроскопії. Показано, що за результатами термічного відпалу є дегідрування плівки та перетворення sp^3 гібридизованого аморфного вуглецю у sp^2 гібридизовану вуглецеву структурну сітку. А присутність деякої кількості кисневмісних груп на поверхні після відпалу плівок, пояснюється окисненням через знаходження залишкового кисню в печі.

3. Експериментально досліджено електрофізичні властивості зразків в діапазоні температур від 180K до 300K. Для визначення питомого опору отриманих плівок були використаний чотирьохзондовий метод. Виявлено, що питомий опір мінімальний для зразків, що був отриманий за більшої концентрації ацетилену (зразки КО343, КО351). Крім того, більша потужність ВЧ висаджування призводить до більшого питомого опору (зразки КО355, КО350, КО351).

4. Виявлено, що механізм провідності для тонких вуглецевих плівок – відбувається за законом Мотта. Отже, графітизовані поруваті плівки виявляють стрибоку провідність по станам, локалізованим біля рівня Фермі. Збільшення концентрації ацетилену призводить до збільшення провідності, що пов'язано із збільшенням концентрації локальних пасток і зменшенням довжини стрибка.

Це може бути викликано з більшим формуванням графітових включень (тобто sp^2 гібридизованих ділянок) під час відпалу плівок більш насичених аморфним вуглецем.

5. Із дослідження імпедансної спектроскопії можна зробити висновок, що поруваті плівки виявляють ємнісні характеристики на низьких частотах, що може бути пов'язано із значними розмірами графітових включень у вуглецевий матеріал і може бути використано для імпедансних газових сенсорів.

6. Враховуючи отримані результати, можна зробити заключення, що нанопоруваті вуглецеві плівки можна використовувати як базовий матеріал для виготовлення резистивних і імпедансних сенсорів газів.

ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАННЯ

1. Абелес Ф. // Физика тонких пленок. Т. 6. М.: Мир, 1973
2. Phys. Rev. B 33 / [J.F. Morar, F.J. Himpsel, G. Hollinger, та інші], 1986, 1340-1345.
3. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom. 82 / [O.Y. Khyzhun, E.A. Zhurakovsky, та інші], 1996, 179–192.
4. B.H. Stuart. Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications, Wiley & Sons, Ltd., 2004, p. 244.
- 5 Mat. Res. Soc. Symp. Proc. / [A. Libassi, A.C. Ferrari, V. Stolojan, та інші] , 2000, 593, 293-298.
6. K. S. Novoselov. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films, Oct. 2004, Science (80-.), vol. 306, no. 5696, pp. 666–669,.
- 7 D.K. Schroder. Semiconductor Material and Device Characterization, 3rd ed., 2006.- 779p. - (John Willey & Sons Ltd., Hoboken, New Jersey).
8. Золотухин И. В. Основные направления физического материаловедения / И. В. Золотухин, Ю. Е. Калинин, О. В. Стогней.– Воронеж: Изд-во Воронеж. гос. ун-та, 2000. – 360 с.
9. Поплавко Ю. М. Нанофізика. Наноматеріали. Нанoeлектроніка. Навч. посіб. НТУУ «КПІ» , 2012 – 300с.
- 10 I. Matos, M. Bernardo, and I. Fonseca, “Porous carbon: A versatile material for catalysis,” Catal. Today, vol. 285, pp. 194–203, May 2017.
- 11 J. Robertson, “Hard amorphous (diamond-like) carbons,” Prog. Solid State Chem., vol. 21, no. 4, pp. 199–333, Jan. 1991.
- 12 J. Robertson, “Diamond-like amorphous carbon,” Mater. Sci. Eng. R Reports, vol. 37, no. 4–6, pp. 129–281, May 2002.
13. N. A. Travlou, M. Seredych, E. Rodríguez-Castellón, and T. J. Bandoz, “Activated carbon-based gas sensors: effects of surface features on the sensing mechanism,” J. Mater. Chem. A, vol. 3, no. 7, pp. 3821–3831, 2015.

- 14 S. Il Kim, B. B. Sahu, S. E. Kim, A. Ali, E. H. Choi, and J. G. Han, "Controlling conductivity of carbon film for L-929 cell biocompatibility using magnetron sputtering plasmas," *J. Mater. Chem. B*, vol. 3, no. 16, pp. 3267–3278, 2015.
- 15 L. Wang and X. Hu, "Recent Advances in Porous Carbon Materials for Electrochemical Energy Storage," *Chem. - An Asian J.*, vol. 13, no. 12, pp. 1518–1529, Jun. 2018.
- 16 Y. Nishi and M. Inagaki, "Gas Adsorption/Desorption Isotherm for Pore Structure Characterization," in *Materials Science and Engineering of Carbon*, Elsevier, 2016, pp. 227–247.
- 16 W. Dai et al., "Porous Carbon Nanoparticle Networks with Tunable Absorbability," *Sci. Rep.*, vol. 3, no. 1, p. 2524, Dec. 2013.
- 18 G. Che, B. B. Lakshmi, E. R. Fisher, and C. R. Martin, "Carbon nanotubule membranes for electrochemical energy storage and production," *Nature*, vol. 393, no. 6683, pp. 346–349, May 1998.
- 19 J. Schwan et al., "Tetrahedral amorphous carbon films prepared by magnetron sputtering and dc ion plating," *J. Appl. Phys.*, vol. 79, no. 3, pp. 1416–1422, Feb. 1996. 133
- 20F. Qian, R. K. Singh, S. K. Dutta, and P. P. Pronko, "Laser deposition of diamondlike carbon films at high intensities," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 67, no. 21, pp. 3120–3122, Nov. 1995.
- 21 M. Acharya and H. C. Foley, "Spray-coating of nanoporous carbon membranes for air separation," *J. Memb. Sci.*, vol. 161, no. 1–2, pp. 1–5, Aug. 1999.
- 22M. B. Shiflett and H. C. Foley, "On the preparation of supported nanoporous carbon membranes," *J. Memb. Sci.*, vol. 179, no. 1–2, pp. 275–282, Nov. 2000.
- 23E. N. Kalabukhova et al., "EPR study of carbon and silicon related defects in carbon-rich hydrogenated amorphous silicon-carbon films," *Phys. Rev. B*, vol. 81, no. 15, p. 155319, Apr. 2010.

24 A. V. Vasin et al., "Identification of nanoscale structure and morphology reconstruction in oxidized a-SiC:H thin films," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 260, pp. 73–76, Nov. 2012.

25 G. Capote, F. L. Freire, L. G. Jacobsohn, and G. Mariotto, "Amorphous hydrogenated carbon films deposited by PECVD in methane atmospheres highly diluted in argon: effect of the substrate temperature," *Diam. Relat. Mater.*, vol. 13, no. 4–8, pp. 1454–1458, Apr. 2004.

26. Апрелов С.А., Многоволновая рентгеновская рефлектометрия для анализа многокомпонентных пространственноупорядоченных структур. Автореф. канд. дис. МГИЭТ, М. (2007), 28.

27. Гоулдстейн, Дж. Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ: в 2 т./ Дж. Гоулдстейн, Д. Ньюбери, П. Эчлин и др. – М.: Мир, 1984.

28. Weilie Zhou. *Scanning Microscopy for Nanotechnology (Techniques and Applications)*. / Weilie Zhou (Ed.) Zhong Lin Wang (Ed.) Springer. 2006. 522 p.

29. Huang N.K., Yang B., Xiong Q., Liu Y.G., Wang D.Z., Lei J.R. Behaviors of hydrogen in C–SiC films with IR and SIMS analyses. // *Nucl. Instr. Meth.* 2002. V. B195. P. 344.

30. Pawlak F., Balanzat E., Dufor Ch., Laurent A., Paumier E., Perriere J., Stoquert J.P., Toulemonde M. Hydrogen pumping in amorphous deuterated carbon films irradiated by swift heavyions. // *Nucl. Instr. Meth.* 1997. V. B122. P. 579.

31. Nistor L.C., Landuyt J.V., Ralchenko V.G. et al. // *Diam. Relat. Mater.* 1997. N 6. P. 159–168.

32 O. Y. Khyzhun, E. . Zhurakovsky, A. . Sinelnichenko, and V. . Kolyagin, "Electronic structure of tantalum subcarbides studied by XPS, XES, and XAS methods," *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena*, vol. 82, no. 3, pp. 179–192, Dec. 1996.

33 J. A. Leiro, M. H. Heinonen, T. Laiho, and I. G. Batirev, "Core-level XPS spectra of fullerene, highly oriented pyrolytic graphite, and glassy carbon," *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena*, vol. 128, no. 2–3, pp. 205–213, Feb. 2003.

34 A. J. Barlow et al., “Chemically specific identification of carbon in XPS imaging using Multivariate Auger Feature Imaging (MAFI),” *Carbon* N. Y., vol. 107, pp. 190–197, Oct. 2016.

35 D. M. Poirier and J. H. Weaver, “Carbon (as Graphite, Buckminsterfullerene, and Diamond) by XPS,” *Surf. Sci. Spectra*, vol. 2, no. 3, pp. 232–241, Jul. 1993.

36 J. Díaz, G. Paolicelli, S. Ferrer, and F. Comin, “Separation of the and components in the C1s photoemission spectra of amorphous carbon films,” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 54, no. 11, pp. 8064–8069, Sep. 1996.

38 R. M. Dey, M. Pandey, D. Bhattacharyya, D. S. Patil, and S. K. Kulkarni, “Diamond like carbon coatings deposited by microwave plasma CVD: XPS and ellipsometric studies,” *Bull. Mater. Sci.*, vol. 30, no. 6, pp. 541–546, Dec. 2007.

39. Б.И. Шкловский, А.Л. Эфрос. Электронные свойства легированных полупроводников (М., Наука, 1979).

40. Мотт Н.Ф., Дэвис Е.А Электронные процессы в некристаллических веществах/ Мотт Н.Ф. - М.: Мир, 1982. - 352 с

41. Галеева А.В., Явища переносу в складних оксидах перехідних металів // Ломоносов 2010 Москва, 12 - 15 квітень 2010

42. Якимчук А.В., Ю.В. Заїкіна, Л.Н. Решетова, Л.І. Рябова, Д.Р. Хохлов, А.В. Шевельков. Імпеданс напівпровідникових клатратів $\text{Sn}_{24}\text{P}_{19.3}\text{I}_x\text{Br}_{8-x}$ ($0 \leq x \leq 8$) // Фізика низьких температур, 2007, т. 33, вип. 2-3, стр.369

43. Григорчак І.І., Понеділок Г.В. Імпедансна спектроскопія. – Львів, В-во НУ “Львівська політехніка”, 2011. – 352 с.

44. Коноплева Р.Ф. Гальваномагнитные свойства неупорядочных полупроводников.- Ленинград: 1980.- 26 с. (Препр.// № 671, ФТИ)

45. O. Y. Khyzhun, T. Strunskus, W. Grünert, and C. Wöll, “Valence band electronic structure of V_2O_5 as determined by resonant soft X-ray emission spectroscopy,” *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena*, vol. 149, no. 1–3, pp. 45–50, Nov. 2005.

46. D. K. Schroder, *Semiconductor Material and Device Characterization*. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2005.
47. O. Y. Khyzhun, "XPS, XES, and XAS studies of the electronic structure of substoichiometric cubic TaCx and hexagonal Ta2Cy carbides," *J. Alloys Compd.*, vol. 259, no. 1–2, pp. 47–58, Aug. 1997.
48. S. Myhra and J. Rivière, "Problem Solving," in *Handbook of Surface and Interface Analysis*, CRC Press, 2009, pp. 7–18.
49. J. F. Morar, F. J. Himpsel, G. Hollinger, J. L. Jordon, G. Hughes, and F. R. McFeely, "C 1s excitation studies of diamond (111). II. Unoccupied surface states," *Phys. Rev. B*, vol. 33, no. 2, pp. 1346–1349, Jan. 1986.
50. M. P. Briggs, D. & Seah, Ed., *Auger and X-ray photoelectron spectroscopy*, 2nd ed., vol. 1. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1990.
51. Sung Kim, Bibhuti Bhusan Sahu, Byung Mook Weon, Jeon Geon Han, Jari Koskinen, and Sami Franssila, Making porous conductive carbon films with unbalanced magnetron sputtering, *Japanese Journal of Applied Physics* 54, 010304 (2015)
52. Stankovich, S.; Dikin, D.A.; Dommett, G.H.; Kohlhaas, K.M.; Zimney, E.J.; Stach, E.A.; Ruoff, R.S. Graphene-based composite materials. *Nature* 2006, 442, 282–287.
53. V. Singh, D. Joung, L. Zhai, S. Das, S.I. Khondaker, S. Seal, *Progress in Materials Science* 56 (2011) 1178.